

Strukturchemische Untersuchungen an
übergangsmetallhaltigen Hauptgruppen-
metallchalkogenide $M_xA_yCh_z$



Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrads der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
Fakultät für Chemie und Pharmazie

vorgelegt von

Wenjie Yan

Aus Shanghai

April 2016

Für Agusia

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit vom September 2011 bis April 2016 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Richard Wehrich angefertigt.

Promotionsgesuch eingereicht am April 2016.

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender

Erstgutachter: Herr. Prof. Dr. R. Wehrich

Zweitgutachter Herr. Prof. Dr. A. Pfitzner

Drittgutachter: Herr. Prof. F.-M. Matysik

Universität Regensburg

Fachbereich Chemie

D-94301 Regensburg

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitates gekennzeichnet. Die Arbeit wurde weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Ich versichere an Eides statt, dass ich nach besten Wissen und Gewissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Regensburg, April 2016

Wenjie Yan

Danksagung

Prof. Dr. Richard Wehrich danke ich für die vielen Diskussionen und Hilfestellungen, die die Anfertigung dieser Arbeit ermöglicht haben. Ich möchte mich ebenfalls für die Messungen an den anderen Universitäten bedanken, die er ermöglichte.

Prof. Dr. Arno Pfitzner danke ich für die Verwendung der Laborräume und Gerätschaften zur Durchführung der Experimente. Ich möchte mich ebenfalls bei ihm für die Tips und Ratschläge zur Klärung von verschiedener Ungereimtheiten bedanken.

Des Weiteren danke ich den Mitglieder der Arbeitsgruppe Wehrich als auch der Arbeitsgruppe Pfitzner für die sehr angenehme und kollegiale Arbeitsatmosphäre. Insbesondere möchte ich mich bei Dr. Sebastian Huber und Constantin Pompe bei Fragen rund um Einkristalle, bei Dr. Marc Schlosser und Daniel Friedrich für die Durchführung der *in situ*-Hochtemperaturmessungen, bei Ulrike Schießl für die kalorimetrischen Messung und bei Florian Truksa für die Instandhaltung der Laborausstattung bedanken. Außerdem danke ich Dr. Birgit Gerke an der Universität Münster für die Mößbauer-Messungen und Dr. Viktor Hlukhyy an der Technischen Universität München für die SQUID-Messungen.

Ich möchte mich auch bei meinen Eltern bedanken, die mir dieses Leben in Deutschland ermöglicht haben. But above all I want to thank my Agusia for supporting me on the way during the PhD, for all the understanding and encouragement on the many, many unsuccessful days, and for giving me a reason to keep on fighting.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1.	Struktureller Überblick	4
2.	Experimentelle Methoden	9
2.1.	Synthesemethoden	9
2.2.	Analytische Methoden	10
2.2.1.	Röntgenpulverdiffraktometrie	10
2.2.2.	Einkristalldiffraktometrie	11
2.2.3.	Thermische Analysen	12
2.2.4.	Mößbauerspektroskopie	12
2.2.5.	Thermoelektrische Messungen	12
2.2.6.	Magnetische Untersuchungen	14
3.	Untersuchungen im Ir-A-Ch-System	17
3.1.	Einleitung über Skutterudite	17
3.2.	Allgemeine Befunde in ternärem Ir-System	22
3.3.	Darstellung von Ir-Skutteruditen	22
3.4.	Charakterisierung der Kristallstruktur	24
3.4.1.	Strukturbestimmung über Einkristalle	24
3.4.2.	Strukturverfeinerung über Rietveld-Verfeinerung	34
3.4.3.	Strukturbeschreibung von $\text{IrSn}_{1,5}\text{Ch}_{1,5}$	40
3.5.	Bandstrukturen von $\text{IrSn}_{1,5}\text{Ch}_{1,5}$	49
3.6.	Untersuchungen auf Mischbarkeit	51
3.6.1.	Darstellung von quaternären Mischkristallen	51
3.6.2.	Darstellung von quinären Mischkristallen	53
3.7.	Gruppen-Untergruppen-Beziehungen	55
3.8.	Kalorimetrische Untersuchungen	56
3.9.	Thermoelektrische Untersuchungen	57
3.10.	Mößbauerspektroskopie	61
3.11.	Darstellung und Charakterisierung von IrSnTe	66
4.	Untersuchungen im Pd-Pb-Ch-System	73
4.1.	Einleitung	73
4.2.	Darstellung und Charakterisierung von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Ch}_2$	75

4.2.1.	$\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$	75
4.2.2.	$\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$	81
4.2.3.	$\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Te}_2$	86
4.3.	Gruppen-Untergruppen-Beziehung	92
4.4.	Untersuchungen der Mischbarkeit mit $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$	94
4.5.	Thermische Untersuchungen von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$	99
4.5.1.	Hochtemperatur	99
4.5.2.	Tieftemperatur	104
4.6.	Magnetische Messung	105
5.	Untersuchungen zu $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$	107
5.1.	Darstellung und Charakterisierung der Mischkristalle $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$	109
5.2.	DSC-Messungen	113
6.	Zusammenfassung und Ausblick	115
7.	Literaturverzeichnis	121
8.	Anhang	128

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Phasendiagramm im ternären $M_xA_yCh_z$ -System.....	5
Abbildung 3.1: Kristallinität von $IrSn_{1,5}Ch_{1,5}$	23
Abbildung 3.2: E-Wert-Statistik von $IrSn_{1,5}S_{1,5}$	25
Abbildung 3.3: Reziproke Ebene von $IrSn_{1,5}S_{1,5}$	27
Abbildung 3.4: Reziprokes Gitter der Vierlingskomponenten.....	27
Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Vierlingskomponenten.	28
Abbildung 3.6: Rietveld-Verfeinerung von $IrSn_{1,5}S_{1,5}$	37
Abbildung 3.7: Rietveld-Verfeinerung von $IrSn_{1,5}Se_{1,5}$	38
Abbildung 3.8: Rietveld-Verfeinerung von $IrSn_{1,5}Te_{1,5}$	39
Abbildung 3.9: Elementarzelle von $IrSn_{1,5}S_{1,5}$	43
Abbildung 3.10: Koordinationssphäre in $IrSn_{1,5}Ch_{1,5}$	45
Abbildung 3.11: Verlauf der Innenwinkel an den $[Sn_2Ch_2]$ -Ringen.....	47
Abbildung 3.12: DOS bei den Ir-Sn-Skutteruditen	50
Abbildung 3.13: Projizierte DOS der Valenzorbitale in $IrSn_{1,5}S_{1,5}$,	50
Abbildung 3.14: Verlauf der Gitterkonstanten der quaternären Mischkristalle.....	51
Abbildung 3.15: Pulverdiffraktogramm von $IrSn_{1,5}S_{1,5-x}Se_x$	52
Abbildung 3.16: Pulverdiffraktogramm von $IrSn_{1,5}Se_{1,5-x}Te_x$	53
Abbildung 3.17 Verlauf der Gitterkonstanten der quinären Mischkristalle.	54
Abbildung 3.18: Pulverdiffraktogramme von $IrSn_{1,5}S_{x/2}Se_{1,5-x}Te_{x/2}$	55
Abbildung 3.19: Gruppen-Untergruppenbeziehung zwischen den binären Skutteruditen	56
Abbildung 3.20: Thermoelektrische Messungen.	59
Abbildung 3.21: Thermoelektrischer Gütefaktor zT	61
Abbildung 3.22: Mößbauer-Spektren von $IrSn_{1,5}Ch_{1,5-x}Ch'_x$	62
Abbildung 3.23: Verschiebung und elektrische Quadrupolaufspaltung	63
Abbildung 3.24: $IrSnTe$ aus den Elementen in 1:1:1-Verhältnis.	66
Abbildung 3.25: Kristallinität verschiedener $IrSnTe$ -Proben.	67
Abbildung 3.26: Optische Kristallinität von $IrSnTe$ bei 1000°C	68
Abbildung 3.27: Zusammensetzungen der Proben für $T \geq 1000^\circ C$	69
Abbildung 3.28: Pulverdiffraktogramm von $IrSnTe$	70
Abbildung 3.29: Berechnetes Strukturmodell von $IrSnTe$	71
Abbildung 4.1: Rietveld-Verfeinerung von $Pd_3Pb_2S_2$	76

Abbildung 4.2: Darstellung der Elementarzelle von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$.	78
Abbildung 4.3: Koordinationsphären in $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$	80
Abbildung 4.4: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$.	82
Abbildung 4.5: Reflexintensitäten Laflammit Shandit und Pasavait.	84
Abbildung 4.6: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Te}_2$.	87
Abbildung 4.7: Verlauf der <i>M-Ch</i> -Stränge bei verschiedenen HAP-Varianten.	91
Abbildung 4.8: Konnektivität bei Laflammit und Parkerit.	92
Abbildung 4.9: Gruppen-Untergruppenbeziehung zwischen dem	93
Abbildung 4.10: Verlauf der Gitterkonstanten von $\text{Pd}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Pb}_2\text{S}_2$ für $0 < x < 1,25$.	94
Abbildung 4.11: Verlauf der Gitterkonstanten von $\text{Pd}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Pb}_2\text{S}_2$ für $1,25 < x < 3$.	95
Abbildung 4.12: Shandit in der trigonalen Aufstellung.	96
Abbildung 4.13: Pulverdiffraktogramme von $\text{Pd}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Pb}_2\text{S}_2$ bei	98
Abbildung 4.14: DTA-Messung von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ von RT bis 1000°C .	100
Abbildung 4.15: <i>in situ</i> P-XRD von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ von RT bis 600°C	101
Abbildung 4.16: Verlauf der Gitterparameter und Volumen von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ bis 500°C .	102
Abbildung 4.17: <i>in situ</i> P-XRD von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ als 3D-Plot.	102
Abbildung 4.18: <i>in situ</i> P-XRD von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ bei 600°C .	103
Abbildung 4.19: Verlauf der Gitterparameter und Volumen von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ bis 25 K.	105
Abbildung 4.20: Isotherme Magnetisierung von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$.	106
Abbildung 5.1: Pulverdiffraktogramme von $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ bei 800°C und 900°C .	109
Abbildung 5.2: Verlauf der Gitterkonstanten von $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ für $0 < x < 1,3$.	110
Abbildung 5.3: Berechnetes Strukturmodell von $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{SSe}$.	112
Abbildung 5.4: DTA-Kurve von $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$.	113

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Experimentell bekannte Modifikationen für $M_xA_yCh_z$ -Verbindungen..	7
Tabelle 2.1: Übersicht der verwendeten Chemikalien.	9
Tabelle 3.1: Übersicht der bekannten $M_xA_yCh_z$ -Verbindungen	20
Tabelle 3.2: Übersicht der Reaktionsprodukte bei der Umsetzung.....	22
Tabelle 3.3: Liste der potentiellen Zwillingsmatrizen laut TwinRotMat.....	26
Tabelle 3.4: Kristallographische Daten von $IrSn_{1,5}S_{1,5}$ (Einkristall).	30
Tabelle 3.5: Atomlagen, Besetzungs- und isotrope Auslenkungsparameter in $IrSn_{1,5}S_{1,5}$.	30
Tabelle 3.6: Kristallographische Daten von $IrSn_{1,5}Se_{1,5}$ (Einkristall).....	32
Tabelle 3.7: Atomlagen, Besetzungs- und isotrope Auslenkungsparameter in $IrSn_{1,5}Se_{1,5}$.	33
Tabelle 3.8: Kristallographische Daten von $IrSn_{1,5}Te_{1,5}$ (Einkristall).	33
Tabelle 3.9: Atomlagen, Besetzungs- und isotrope Auslenkungsparameter in $IrSn_{1,5}Te_{1,5}$.	34
Tabelle 3.10: Parameter der Rietveld-Verfeinerung von $IrSn_{1,5}S_{1,5}$.	36
Tabelle 3.11: Atomlagen, Besetzungs- und isotrope Auslenkungsparameter in $IrSn_{1,5}S_{1,5}$.	37
Tabelle 3.12: Parameter der Rietveld-Verfeinerung von $IrSn_{1,5}Se_{1,5}$.	38
Tabelle 3.13: Atomlagen, Besetzungs- und isotrope Auslenkungsparameter in $IrSn_{1,5}Se_{1,5}$.	39
Tabelle 3.14: Parameter der Rietveld-Verfeinerung von $IrSn_{1,5}Te_{1,5}$.	40
Tabelle 3.15: Atomlagen, Besetzungs- und isotrope Auslenkungsparameter in $IrSn_{1,5}Te_{1,5}$.	40
Tabelle 3.16: Vergleich der Bindungswinkeln von $IrSn_{1,5}Ch_{1,5}$ (Einkristalldaten).	44
Tabelle 3.17: Vergleich der Abstände in Å von $IrSn_{1,5}Ch_{1,5}$ (Einkristalldaten).....	46
Tabelle 3.18: Vergleich der experimentellen und berechneten Gitterkonstanten	46
Tabelle 3.19: Winkel in den Vierringen von $IrSn_{1,5}Ch_{1,5}$	47
Tabelle 3.20: Kristallographische Daten der publizierten $IrSn_{1,5}Se_{1,5}$ -Lösung.....	48
Tabelle 3.21: Atomlagen, Besetzungs- und isotrope Auslenkungsparameter in $IrSn_{1,5}Se_{1,5}$.	49
Tabelle 3.22: Berechnete Isomerieverschiebung von $IrSn_{1,5}Ch_{1,5}$	65
Tabelle 3.23: Übersicht über die gebildeten Verunreinigungen	70
Tabelle 3.24: Gitterparameter von $IrSnTe$	71
Tabelle 3.25: Berechnete Atomlagen von $IrSnTe$	71
Tabelle 3.26: Zusammensetzung nach EDX.	72
Tabelle 4.1: Parameter der Rietveld-Verfeinerung von $Pd_3Pb_2S_2$	77
Tabelle 4.2: Atomlagen, Besetzungs- und isotrope Auslenkungsparameter in $Pd_3Pb_2S_2$	77
Tabelle 4.3: Parameter der Rietveld-Verfeinerung von $Pd_3Pb_2Se_2$	83

Tabelle 4.4: Atomlagen, Besetzungs- und isotrope Auslenkungsparameter in $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$	83
Tabelle 4.5: Vergleich von ausgewählten Bindungslängen	86
Tabelle 4.6 Parameter der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Te}_2$	88
Tabelle 4.7: Atomlagen, Besetzungs- und isotrope Auslenkungsparameter in $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Te}_2$	88
Tabelle 4.8: Vergleich der Bindungswinkeln von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Ch}_2$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Te}$).....	89
Tabelle 4.9: Vergleich der Abstände in Å von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Ch}_2$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Te}$).....	90
Tabelle 4.10: Vergleich der Netzaabstände bei 600°C mit Bindungsabständen in $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$..	104
Tabelle 4.11: Indizierbare Zellen für die HT-Modifikation bei 600°C.....	104
Tabelle 5.1: Berechnete Gitterkonstanten von $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$	111

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit festen, kristallinen chemischen Verbindungen aus Metallen und Nichtmetallen. Bezüglich Eigenschaften und Technik können aus derartigen Verbindungen neue Materialien gewonnen werden, z.B. Thermoelektrika, die Energie aus Wärme gewinnen, Supraleiter oder neue Magnete für künftige, immer weiter miniaturisierte Elektronik-Konzepte (z.B. Spinelektronik). Damit leisten sie einen wesentlichen Beitrag für die technologische Entwicklung und die Herausforderungen der Zukunft, v.a. der wachsenden Weltbevölkerung, ökologischer und ökonomischer Herausforderungen.

Bei den thermoelektrischen Baueinheiten finden sich Anwendungen nicht nur in industriellen Einrichtungen wie Verbrennungsanlagen, sondern sind auch in kommerziellen Haushaltsprodukten wie Kühlschränke, Klimaanlage oder Wärmeaustauscher möglich.^[1] Gegenüber den herkömmlichen Wärmepumpen, die auf Grundlage der Kompression und Expansion eines Gases innerhalb eines geschlossenen Systems basieren, haben die thermoelektrischen Materialien den Vorteil, dass diese kleiner, schneller und widerstandsfähiger sind. Allerdings zeigen sie bei vielen potentiellen Anwendungsgebieten bislang nicht den erforderlichen Wirkungsgrad, um eine breite Anwendung in der Technik zu erlangen. Zu den bekanntesten thermoelektrischen Materialien für Anwendungen bei Raumtemperaturen gehört das System $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$, welche bis zur Jahrtausendwende den höchsten Wärmeeffizienz mit einem thermoelektrischen Gütefaktor von $zT \sim 1$ aufweist.^[2, 3] Inzwischen konnten bei neueren Untersuchungen wie am PbSe/PbTe als QDSL-Einheiten (Quantum dot superlattice),^[4] am kubischen $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ ($m = 10, 18$),^[5] oder am thallium-dotierten PbTe ^[6] sowie an diversen n-dotierten CoSb_3 -Skutteruditen Gütefaktoren mit $zT > 1$ beobachtet werden.^[7, 8]

Vor dem Einsatz derartiger Materialien ist eine grundlegende Forschung nötig, um zu verstehen, welche Verbindungen gebildet werden können, wie man sie möglichst rein synthetisieren kann, welche chemische Zusammensetzungen, Kristallstrukturen und Eigenschaften sie haben.

Ausgangssituation dieser Arbeit waren Vorarbeiten im Arbeitskreis zu Verbindungen im ternären Phasendiagramm aus Übergangsgruppenmetallen (M), Hauptgruppenmetallen (A) und Chalkogenen (Ch). Dabei wurde gefunden, dass etwa die Verbindung $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ interessante magnetische Verbindungen für die Spintronik zeigt.^[9, 10] Zu dieser Verbindung sowie $\text{Co}_3\text{InSnS}_2$ gibt es mittlerweile eine Reihe an Forschungsergebnissen unserer und anderer Arbeitsgruppen aus Japan, England und USA. Sie lassen sich aufgrund ihrer Kristallstruktur mit Perowskit (CaTiO_3) in Beziehung bringen und wurden als Halbantiperowskite $M_{3/2}AX = M_3A_2X_2$ bezeichnet.^[11] Grundtypen davon sind Shandit ($\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$) und der Supraleiter Parkerit ($\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$). Lange Zeit wurde vermutet, dass in Shandit Pb durch In, Sn und Tl, Ni gegen Co, Rh, Pd und Pt ausgetauscht werden könnten ohne dass sich die trigonale Struktur ändert.^[12] Ebenso wurde geglaubt, dass in Parkerit auch bei Austausch von Ni gegen Rh und Pd die Struktur bestehen bleibt. Damit könnte man einfach durch Austausch der Elemente etwa die Eigenschaften von $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$, $\text{Co}_3\text{InSnS}_2$ oder $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ modifizieren und verbessern.

Dann aber wurde 2006 festgestellt, dass $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ eine kubische und damit eine andere Struktur als das monokline $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ hat, obwohl beide isoelektronisch sind.^[13] Dies führte in der vorliegenden Arbeit zu der Frage, ob entgegen früherer Annahmen auch bei $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ eine andere Struktur als beim trigonalen $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ auftritt. Tatsächlich war eine Verbindung $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ lange Zeit nicht bekannt. Als dann das Mineral Laflammeit mit der fraglichen Zusammensetzung berichtet wurde, blieb seine Struktur bis jetzt ungelöst.^[14] Aus Pulverdaten war die Struktur des $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ vermutet, was wiederum die früher angenommene Shandit-Parkerit-Systematik infrage stellte. In der vorliegenden Arbeit kann nun die Strukturklärung berichtet werden. Ebenso werden Strukturübergänge und Änderungen hin zu Shandit durch Substitution von Pd gegen Ni detailliert untersucht. Es zeigt sich, dass alle bisher bekannten $M_3A_2Ch_2$ -Verbindungen sich in das am AK entwickelte Schema der Halbantiperowskite einordnen lassen, auch die neuen Strukturen für $M = \text{Pd}$.

In eine spannende neue Richtung führten die Erkenntnisse aus den Versuchen, ähnliche Verbindungen mit $M = \text{Ir}$ zu synthetisieren, die bislang unbekannt sind. Aus einfachen elektronischen Betrachtungen sollten etwa $\text{Ir}_3\text{InSnCh}_2$ und $\text{Ir}_3\text{InPbCh}_2$ wie $\text{Co}_3\text{InSnS}_2$ Halbleiter mit kleinen Bandlücken sein. Mit den schweren Elementen Ir und Pb könnten damit auch topologisch interessante Verbindungen auftreten, in denen Spin-Bahn-Kopplungen zu aktuell faszinierenden topologischen Isolatoren führen. Die in dieser Arbeit

berichteten Synthesen führten jedoch zu anderen Substanzklassen, die ebenfalls als Thermoelektrika interessant sind. So wurde statt " $\text{Ir}_3\text{Sn}_2\text{Se}_2$ " die Verbindung $\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$ erhalten. Ihre Kristallstruktur wurde erstmals an einem verzwilligten Einkristall in der Raumgruppe $R\bar{3}$ gelöst, und leitet sich als geordnete, isoelektronische Variante vom Skutterudit (CoAs_3) ab. In Folgearbeiten konnte auch die Struktur des $\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{1,5}$ geklärt werden, die bislang nicht richtig als kubische Variante beschrieben war. In all den geordneten Skutteruditen liegen statt $[\text{As}_4]$ - nun $[\text{Sn}_2\text{Ch}_2]$ -Vierringe vor. Struktureffekte des *Ch*-Atoms (S, Se, Te) wurden daran durch umfangreiche Substitutionen genau untersucht. Durch die Sondenmethode der ^{119}Sn -Mößbauer-Spektroskopie gelangen auch lokale Einblicke. Ein weiteres Ziel dieser Arbeiten war es, damit thermoelektrische Eigenschaften zu beeinflussen, die für viele Skutterudite bekannt sind. Messungen an einigen Proben werden berichtet.

Interessanter Weise wurde im Phasendiagramm Ir - Sn - Te eine weitere Zusammensetzung gefunden. IrSnTe weist eine Struktur auf, die sich von Markasit ($\beta\text{-FeS}_2$) ableitet und wie das orthorhombische PtSnTe Hanteln Sn-Te enthält.

1.1. Struktureller Überblick

Die ternären Verbindungen mit den späten Übergangsmetallen in der allgemeinen Zusammensetzung $M_xA_yCh_z$ (M : Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt; A : Ge, Sn, Pb; Ch : S, Se, Te) kristallisieren bevorzugt in 3-dimensionalen Raumnetzstrukturen, von denen einige Strukturtypen häufig vertreten sind:

- Skutterudit ($MA_{1,5}Ch_{1,5}$): Kristallisiert trigonal ($R\bar{3}$, 148) mit 12 Formeleinheit pro Elementarzelle. Die Struktur leitet sich ab vom binären Skutterudit $CoAs_3$ durch isoelektrische Substitution der Pentele.
- Pyrit- bzw. Markasit-Varianten ($MACH$): Kristallisieren in verschiedenen Raumgruppen. Sie leiten sich durch Substitutionen der X_2 -Hanteln in binären Pyriten/Markasiten durch heteroatomare ACh -Hanteln. Die ternären Varianten, Ullmannit ($P2_13$, 198), Cobaltit ($Pca2_1$, 29), Paracostibit ($Pbca$, 61), und Costibit ($Pn2_1m$, 31) unterscheiden sich in erster Linie durch die relative Lage und Anordnung der ACh -Hanteln zueinander.
- Shandit ($M_3A_2Ch_2$): Kristallisiert trigonal ($R\bar{3}m$, 166) mit 3 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die meisten bekannten $M_3A_2Ch_2$ -Verbindungen kristallisieren in diesem Strukturtyp. Des Weiteren sind unter dieser Stöchiometrie einige Parkerite (z.B. $Ni_3Bi_2S_2$) bekannt, die entweder monoklin ($C12/m1$, 12) oder kubisch ($I2_13$, 199) kristallisieren. Bislang sind nur Parkerite mit Bismuth als Hauptgruppenelement A bekannt. Beide Strukturtypen stellen unterschiedliche Ordnungsvarianten eines Halbantiperowskit dar.
- Olivine und Spinelle (M_2ACH_4): Diese kristallisieren in verschiedenen orthorhombischen Modifikationen, in denen die Chalkogenatome eine hexagonal dichteste Packung bilden. Das Übergangsmetall besetzt die verfügbaren Oktaederlücken, und das Hauptgruppenelement besetzt die Tetraederlücken, und bildet wie bei den Inselsilicaten analoge $[SiO_4]$ -Gruppen.

Im Phasendiagramm ist zu sehen, dass die Verbindungen $MA_{1,5}Ch_{1,5}$, $MACH$ und $M_3A_2Ch_2$ entlang der Linie $ACh + M$ liegen. In Abbildung 1.1 ist das allgemeine Phasendiagramm für das $M_xA_yCh_z$ -System mit den häufig vorkommenden Strukturtypen dargestellt. Die Skutterudite, Pyrite und Shandite hängen formal damit zusammen, indem der Anteil am

Übergangsmetall sukzessiv in der Reihe erhöht wird. Die Skutterudite stellen gegenüber den Shanditen eine übergangsmetallärmere Verbindungsklasse dar.

Abseits der Linie $ACh + M$ befinden sich Verbindungen mit anderen Zusammensetzungen und Kristallstrukturen. Mit Eisen als Übergangsmetall sind neben dem hexagonalen Fe_3GeTe_2 ^[15] ($P6_3/mmc$, 194, Eu_2ZnGe_3 -Typ) und dem monoklinen FePb_2S_3 ^[16] ($Cmmm$, 65) die drei Olivine Fe_2GeS_4 ^[17], Fe_2GeSe_4 ^[18] und Fe_2SnS_4 ^[19] bekannt. Bei den schwereren Homologen der Eisengruppe liegen in der Literatur keine bekannten ternären Verbindungen vor. In der 9. Gruppe kommen alle bekannte Verbindungen bis auf den Paracostibit CoGeTe ^[20] entweder als Skutterudit oder als Shandit vor. Besonders in Kombination mit Germanium bilden sich bevorzugt die metallärmeren Skutterudite. Für Zinn als Hauptgruppenelement ($A = \text{Sn}$) in der Cobaltgruppe ($M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) gibt das Chalkogen ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) vor, ob die Verbindung als Skutterudit oder als Shandit kristallisiert (z.B. $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$, $\text{CoSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$). Es sind keine Mischreihen oder Umwandlungen zwischen den beiden Strukturtypen bekannt. Des Weiteren liegen sie für eine gegebene $M_xA_yCh_z$ -Kombination entweder nur als Skutterudit oder nur als Shandit vor. In direkter Konkurrenz bildet sich der Shandit vorwiegend mit den schweren Hauptgruppenmetallen ($\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ ^[21], $\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ ^[22]), während Skutterudite die leichteren Hauptgruppenmetalle vorziehen ($\text{CoGe}_{1,5}\text{S}_{1,5}$, $\text{RhGe}_{1,5}\text{S}_{1,5}$). Bei identischem Übergangs- und Hauptgruppenmetall bilden sich Shandite eher mit den leichten Chalkogenen ($\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$), und Skutterudite mit den schwereren Homologen ($\text{CoSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$ ^[23], $\text{CoSn}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$ ^[24], $\text{RhSn}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$ ^[25]).

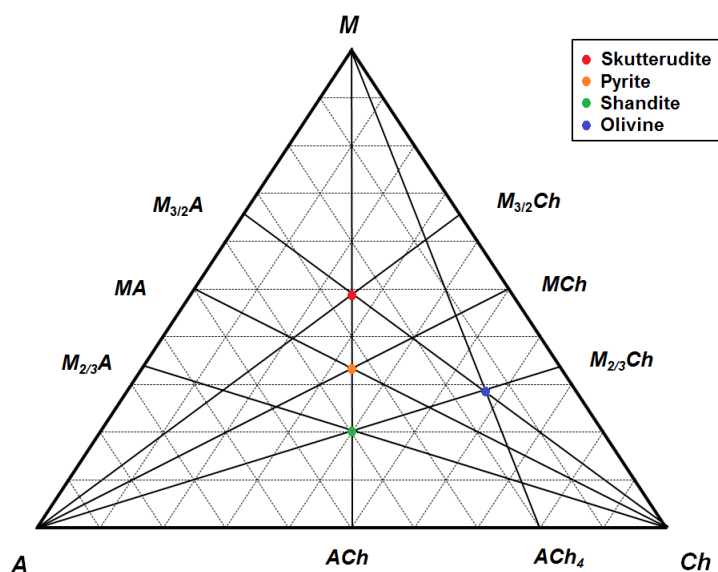


Abbildung 1.1: Phasendiagramm im ternären $M_xA_yCh_z$ -System

In der Nickelgruppe ($M = \text{Ni, Pd, Pt}$) zeichnen sich insbesondere Nickel und Palladium durch sehr viele unterschiedliche Strukturtypen aus, von denen einige Verbindungen den einzigen Vertretern jener Strukturtypen darstellen. Darunter gehören Exoten wie z.B. das kubische $\text{Ni}_{151,52}\text{Pb}_{24}\text{S}_{92}$ ($Fm\bar{3}m$, 225), dessen Strukturaufklärung über Pulverdiffraktogramme erfolgte,^[26] oder das hexagonale $\text{Pd}_7\text{Sn}_2\text{Se}_{9,85}$ ($P6_3/mmc$, 64), das anhand von Einkristalldaten bestimmt wurde.^[27] Jenseits davon kommen homologe Nickel-Verbindungen in drei strukturtechnisch ähnlichen aber nicht isotypen metallreichen Phasen vor, die alle tetragonal in derselben Raumgruppe kristallisieren ($I4/mmm$, 139). Eine davon stellt der $\text{Ni}_{6-x}\text{SbTe}_2$ -Typ dar, und wird vor allem von Nickel mit den schweren Chalkogenen gebildet.^[28, 29, 30] Mit Schwefel kristallisieren metallreichere Sulfide wie $\text{Ni}_{8,24}\text{Ge}_2\text{S}_2$, $\text{Ni}_{8,93}\text{Sn}_2\text{S}_2$ und Ni_6SnS_2 .^[29, 31] Zusätzlich zu diesen metallreichen Phasen existieren mit Ni_3GeTe_2 ^[15] und $\text{Ni}_{2,87}\text{SnTe}_2$ ^[32] zwei Vertreter des Ni_3InTe_2 -Typs ($P6_3/mmc$, 194), der nur von ternären Nickeltelluriden im Kombination mit verschiedenen Hauptgruppenelementen aus der 13. und 14. Gruppe (Ga, In, Ge, Sn) realisiert wird. Bei Palladium kristallisieren alle bislang bekannten $M_xA_yCh_z$ -Verbindungen in verschiedenen Strukturtypen. Der Austausch eines Chalkogens verändert die chemische Umgebung so stark, dass keine isotype Verbindungen innerhalb der homologen Reihe vorliegen. Mit Germanium ist nur das monokline PdGeS_3 bekannt, welches im Dy_3Ni_2 -Typ ($C2/m$, 12) kristallisiert.^[33] Mit Zinn bildet Palladium neben dem bereits erwähnten $\text{Pd}_7\text{Sn}_2\text{Se}_{9,85}$ die zwei Telluride, den Paracostibit PdSnTe ^[34] und die metallreiche Verbindung $\text{Pd}_{6,5}\text{SnTe}_2$ ^[35], welche analog zum $\text{Ni}_{6-x}\text{SbTe}_2$ -Typ kristallisiert. Bei den Blei-Verbindungen sind die natürlich vorkommenden Mineralien Laflammit $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ und Pasavait $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Te}_2$ bekannt. Der Pasavait konnte synthetisch hergestellt werden und ist bislang der einzige Vertreter seines Strukturtyps ($Pnmm$, 59).^[36] Der Laflammit $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ ist nur als Mineral bekannt und es wurde vermutet, dass es monoklin kristallisiert.^[14] Die analoge Selen-Verbindung $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ ist nur synthetisch bekannt, und kristallisiert in der Shandit-Struktur.^[37] Bei den entsprechenden Platin-Verbindungen sind alle Kombinationsmöglichkeiten bekannt. Abgesehen vom Pt-Pb-S und Pt-Pb-Se kristallisieren all diese Pt-Verbindungen entweder in der Cobaltit-Struktur ($Pca2_1$, 29) vor, oder wurden unter Vernachlässigung der heteroatomaren ACh -Hanteln als kubische Pyrite ($Pa\bar{3}$, 205) klassifiziert.^[38] Abgesehen von diesen Pt-haltigen Pyriten wurden $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ ($P2_1/m$, 11) und $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ ($Cmcm$, 63) in der Dissertation von P. Peter untersucht, die sich beide als Halbantiperowskite zuordnen lassen.^[39]

Tabelle 1.1: Experimentell bekannte Modifikationen für $M_xA_yCh_z$ -Verbindungen. Skutterudite (rot), Pyrit-Varianten (orange), Shandite (grün), und Olivine (blau).

		Ge	Sn	Pb
Fe	S	$Pmna^{[17]}$	$Pnma^{[19]}$	$Cmmm^{[16]}$
	Se	$Pnma^{[18]}$	-	-
	Te	$P6_3/mmc^{[15]}$	-	-
Ru	S	-	-	-
	Se	-	-	-
	Te	-	-	-
Os	S	-	-	-
	Se	-	-	-
	Te	-	-	-
Co	S	$R\bar{3}^{[40]}$	$R\bar{3}m^{[21]}$	-
	Se	$R\bar{3}^{[41]}$	$R\bar{3}^{[23]}$	-
	Te	$R\bar{3}^{[42]}$, $Pbca^{[20]}$	$R\bar{3}^{[24]}$	-
Rh	S	$R\bar{3}^{[40]}$	$R\bar{3}m^{[22]}$	$R\bar{3}m^{[21]}$
	Se	$R\bar{3}^{[43]}$	-	$R\bar{3}m^{[44]}$
	Te	$Pbca^{[45]}$	$R\bar{3}^{[25]}$	-
Ir	S	$R\bar{3}^{[40]}$	$R\bar{3}^{[46]}$	-
	Se	$R\bar{3}^{[47]}$	-	-
	Te	$R\bar{3}^{[25]}$	$R\bar{3}^{[48]}$	-
Ni	S	$I4/mmm^{[29]}$	$R\bar{3}m^{[49]}$, $I4/mmm^{[31]}$	$R\bar{3}m^{[50]}$, $Fm\bar{3}m^{[26]}$
	Se	$I4/mmm^{[29, 28]}$	$I4/mmm^{[30]}$	$R\bar{3}m^{[21]}$
	Te	$I4/mmm^{[28]}$, $P6_3/mmc^{[15]}$	$I4/mmm^{[30]}$, $P6_3/mmc^{[32]}$	-
Pd	S	$C2/m^{[33]}$	-	-
	Se	-	$P6_3/mmc^{[27]}$	$R\bar{3}m^{[37]}$
	Te	-	$I4/mmm^{[35]}$, $Pbca^{[34]}$	$Pmmn^{[36]}$
Pt	S	$Pca2_1^{[38]}$	$Pa\bar{3}^{[38]}$	$P2_1/m^{[39]}$
	Se	$Pca2_1^{[38]}$	$Pa\bar{3}^{[38]}$	$Cmcm^{[39]}$
	Te	$Pa\bar{3}^{[38]}$	$Pa\bar{3}^{[38]}$	$Pa\bar{3}^{[38]}$

2. Experimentelle Methoden

2.1. Synthesemethoden

Für die Darstellung der Zielverbindungen wurden so weit nicht anders vermerkt, Hochtemperatur- und Hochdruck-Festkörperreaktionen durchgeführt. Hierfür wurden Elemente oder binäre Edukte als Ausgangsverbindungen verwendet. Die eingesetzten Chemikalien sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Tabelle 2.1: Übersicht der verwendeten Chemikalien.

Edukt	Form	Hersteller	Reinheitsgrad in %
Fe	Pulver	Chempur	99,99+%
Co	Pulver 200 mesh	Chempur	99,9%
Ir	Pulver	Chempur	99,9+%
Ni	Pulver 100 mesh	Chempur	99,99%
Pd	Pulver <60 micron	Chempur	99,9+%
In	Stücke 1 - 3 mm	Chempur	99,99%
Tl	Granalien 1 - 5 mm in Wasser	Chempur	99,999%
Sn	Granalien 2 - 4 mm	Chempur	99,99%
Pb	Granalien 1 - 5 mm	Chempur	99,999%
S	Stücke <7 mm	Chempur	99,999%
Se	Granalien 2 - 4 mm	Chempur	99,99%
Te	Stücke, low oxygen	Chempur	99,999%
I ₂	Schuppen	Sigma-Aldrich	99,8%
CrCl ₃ wasserfrei	Pulver	Chempur	97%
ICl ₃	Pulver	Merck	97%

Die Ausgangsverbindungen wurden auf einer Analysenwaage (Firma Kern, Genauigkeit $\pm 0,1$ mg) eingewogen, und anschließend in eine ausgeheizte Quarzglasampulle überführt. Danach wurde die Ampulle vorsichtig bis einem Druck von $2 \cdot 10^{-2}$ mbar evakuiert, und mehrmals mit Argon gespült. Schließlich wurde sie abgeschmolzen und die Reaktion in verschiedenen elektrischen Widerstandöfen (Eigenbau Universität Regensburg) oder Muffelöfen (Nabertherm) durchgeführt. In Falle von IrSnTe wurden die Edukte für die Umsetzung in einer inerten Umgebung an der Philipps-Universität Marburg in einen Molybdäntiegel gepackt. Diese wurde in einem Tantaltiegel versiegelt, und in einem

Kaltwandofen (LHTW 60-80/20, Gero) erhitzt. Nach der Reaktion wurde die Temperatur mit einer Abkühlrate von 500°C/h auf Raumtemperatur gebracht. Bei der Darstellung von quaternären und quinären Verbindungen wurden die ternären Verbindungen als Edukte verwendet und in entsprechenden Mischungsverhältnissen homogenisiert. In Form von Tabletten wurden sie anschließend in Quarzglasampullen bei verschiedenen Temperaturen getempert.

Zur Darstellung von geeigneten Einkristallen wurden Flux-Reaktionen mit Iridium in einem Überschuss an Zinnchalkogeniden durchgeführt. Das überschüssige Flux-Mittel wurde nach der Reaktion durch Auflösen in Säuren von dem Reaktionsprodukt entfernt. Anschließend wurden die Kristallite mit destilliertem Wasser und Aceton gewaschen und bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. In Anhang sind die synthetisierten Verbindungen mit verwendeten Edukten und die weiteren Reaktionsbedingungen aufgelistet.

Für die Reaktionen in der Belt-Apparatur wurden die verwendeten Reaktionsgemische zunächst homogenisiert und anschließend in ein Bornitrid-Behältnis gefüllt. Diese wurde mit den anderen Bestandteilen des Probenhalters in die Halterung der Belt-Apparatur eingebaut.

2.2. Analytische Methoden

2.2.1. Röntgenpulverdiffraktometrie

Für die Messungen der Pulverdiffraktogramme standen in der Arbeitsgruppe zwei Diffraktometer (Huber G670, Huber Diffraktionstechnik; StadiP, Stoe) zur Verfügung.

Das Huber G670-Gerät arbeitet unter Guinier-Geometrie, und verwendet einen Ge-Monochromator zur Monochromatisierung der Cu-Strahlen. Für die Raumtemperaturmessungen wurden die Proben mittels Vakuumfett (Baysilone-Paste, Bayer AG) auf einer durchsichtigen Spezialfolie (Mylar Polyester Film CAT. No:250, Chemplex) an einem Flachprobenhalter befestigt. Tieftemperaturmessungen von 298 K bis zum 12 K wurden in einer Tieftemperaturzelle mit handelsüblicher Aluminiumfolie als Probenhalter durchgeführt. Die Tieftemperaturzelle wurde durch einen internen, abgeschlossenen Helium-Kryostaten (CTI-Cryogenics 8200 Compressor, Helix Technology Corporation) gekühlt.

Beim StadiP handelt es sich um zwei Diffraktometer, die beide nach Debye-Scherrer-Geometrie arbeiten und jeweils mit einer Cu- oder mit einer Mo-Quelle ausgerüstet sind. In beiden Fällen werden Ge-Monochromatoren zum Filtern der Röntgenstrahlen eingesetzt. Für die Raumtemperaturmessungen wurden die Proben mit Vakuumfett zwischen zwei durchsichtigen Polyethylenfolie (Rachow Kunststoff-Folien) auf einem Flachprobenhalter angebracht. Kapillarenmessungen wurden ausschließlich am StadiP durchgeführt. Aufgrund der starken Absorptionskoeffizienten verschiedener Verbindungen wurden diese im Markröhrchen aus Duran-Glas (Innendurchmesser 0,2 bis 0,3 mm) samt gemörsertem Quarzglas als Mischungszusatz gemessen. Für die routinemäßige Phasenanalyse wurden die Pulver in Flachprobenhalter im 2θ -Bereich von 10 - 90° für 30 bis 60 Minuten gemessen. Die Rietveld-Verfeinerungen wurden mit den aufsummierten Messwerten aus den Multi-Scan-Messungen im 2θ -Bereich von 10 - 120° für Cu-Strahlung bzw. 3 - 60° für Mo-Strahlung durchgeführt. Die Rietveld-Verfeinerungen erfolgte mit dem Programmpaket Jana2006^[51].

2.2.2. Einkristalldiffraktometrie

Für die Messungen wurden geeignete Kristalle aus den Flux-Reaktionen an einem Vierkreis-Diffraktometer mit Hi-Flux Micro-Focus und CCD-Detektor (SuperNova, Rigaku) gemessen. Dazu wurden zunächst die aufbereiteten Kristalle nach der Flux-Reaktion unter einem Lichtmikroskop vorsortiert. Aufgrund des starken Absorptionskoeffizienten der Ir-Skutterudite ($\mu(\text{Mo}) = 50$ bis 70 mm^{-1}) wurden nur kleine sphärische Kristallite mit einer Größe von ca. $0,05 \text{ mm}$ verwendet. Diese wurden mittels Mineralöl mit einem Loop aufgenommen und am Goniometerkopf befestigt. Die Messungen fanden bei Raumtemperatur oder 170 K statt. Aufgrund der intrinsischen meroedrischen Verzwillingung wurde die vollständige Ewaldkugel gemessen.

Die Datensätze wurden nach der Messungen mit der mitgelieferten Firmensoftware CrysAlisPro ausgewertet. Die Strukturlösung erfolgte mit SuperFlip (in Jana2006 implementiert) und die Strukturverfeinerung erfolgte mit Jana2006. Die Bestimmung der Zwillingsmatrizen wurde mit dem Programm TwinRotMat (in PLATON implementiert)^[52] durchgeführt.

2.2.3. Thermische Analysen

Die Differential-Thermoanalyse (Differential thermo analysis, DTA) und die Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential scanning calorimetry, DSC) stellen die geläufigsten Messmethoden dar, um Phasenumwandlungen, sowie Zersetzungen und Schmelz-/Rekristallisationsvorgänge von Materialien zu untersuchen. Bei beiden Methoden wird die Probe zusammen mit einer Referenzprobe bei einer konstanten Heiz/Abkühlrate untersucht. Der Unterschied zwischen den beiden Messmethoden liegt darin, dass bei DTA-Messungen der Temperaturunterschied zwischen den beiden Proben gemessen wird und bei DSC-Messungen der Energieunterschied registriert wird, um beide Proben auf dieselbe Temperatur zu halten.

Für die kalorimetrischen Untersuchungen standen in der Arbeitsgruppe eine DTA-Kalorimeter (TG-DTA 92, SETARAM Instrumentation) für Messungen zwischen Raumtemperatur bis 1000°C und eine DSC-Kalorimeter (DSC30, Mettler Toledo) für Messungen zwischen -160°C bis 600°C zur Verfügung. Die DTA-Messungen erfolgten in evakuierten Quarzglasröhrchen mit 2 mm Innendurchmesser. Die DSC-Messungen wurden im geschlossenen Aluminiumtiegel mit ca. 70 – 100 mg Analysesubstanz durchgeführt.

2.2.4. Mößbauerspektroskopie

Die Mößbauer-Untersuchungen wurden an der Universität Münster am Lehrstuhl von Prof. Dr. R. Pöttgen von Birgit Gerke durchgeführt. Hierfür wurden die Proben mit Quarzglas verdünnt und in flache PMMA-Behälter gefüllt. Für die Messung kam eine $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$ -Quelle zur Einsatz, dessen Zinn-K-Röntgenstrahlen mittels einer 0,05 mm dicken Palladium-Folie gefiltert wurden.

2.2.5. Thermoelektrische Messungen

Die thermoelektrischen Messungen wurden an der Universität Stuttgart in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. A. Weidenkaff von Dr. Wenjie Xie durchgeführt. Der dimensionslose thermoelektrische Gütefaktor zT bestimmt die Güte von thermoelektrischen Materialien und ist proportional zur elektrischen Leitfähigkeit σ , und zum Seebeck-Koeffizienten S und umgekehrt proportional zur thermischen Leitfähigkeit κ :

$$zT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa} \quad (2.1)$$

Für die Bestimmung des Gütefaktors wurden die Seebeck-Koeffizienten und der spezifische Widerstand ϱ ($\varrho = 1/\sigma$) gemessen. Die thermische Leitfähigkeit lässt sich über die Wärmeleitfähigkeit (diffusivity) D , die spezifische Wärmekapazität bei konstanten Druck C_p und die theoretische Dichte ρ über $\kappa = D \cdot C_p \cdot \rho$ berechnen. Vor den Messungen wurde die Probe zunächst mittels Sparkplasmasintern auf ca. 99% der theoretischen Dichte komprimiert und anschließend in passende Größen geschnitten werden. Die Messung der Seebeck-Koeffizienten und der elektrische Widerstände wurden simultan in ZEM-3 (ULVAC Technologies) bei denselben Temperaturen durchgeführt. Die Wärmeleitfähigkeit wurde über eine Laser Flash Apparatur (LFA 457 MicroFlash, Netzsch) bestimmt. Die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck wurde über die Dulong-Petit-Regel angenähert. Demnach nimmt die molare Wärmekapazität eines einzelnen Atoms im Festkörper bei ausreichend hohen Temperaturen den Wert $3R$ an. Die spezifische Wärmekapazität von Festkörperverbindungen bei konstantem Druck lässt sich über die molare Masse M und der Anzahl der Atome pro Summenformel x berechnen.

$$C_p \approx \frac{3R}{M} \cdot x \quad (2.2)$$

Aus dem Seebeck-Koeffizient und dem elektrischen Widerstand bei gegebener Temperatur lässt sich der Power Faktor durch S^2/ϱ berechnen. Da die Messungen (Seebeck-Koeffizient, spezifischer Widerstand, Wärmeleitfähigkeit) nicht alle bei denselben Temperaturen erfolgte, wurden sowohl die berechneten Power Faktoren als auch die gemessene Wärmeleitfähigkeiten über eine polynomische Funktion vierter Ordnung angepasst. Aus diesen Funktionen wurden die Werte für entsprechende Temperaturen bestimmt und zur Berechnung des thermoelektrischen Gütefaktors zT verwendet. Somit lässt sich zT berechnen aus:

$$zT = \frac{S^2 \cdot T \cdot M}{\varrho \cdot D \cdot \rho \cdot 3R \cdot x} \quad (2.3)$$

2.2.6. Magnetische Untersuchungen

Die magnetischen Eigenschaften wurden an der Technischen Universität München am Lehrstuhl von Prof. Dr. T. F. Fässler von Dr. Victor Hlukhyy durchgeführt. Die untersuchten Proben wurden an einem SQUID-Magnetometer (MPMS-XL-5, Quantum Design) bei konstanter Temperatur (2 K, 200 K) feldabhängig und beim konstanten Feld (20 Oe, 100 Oe, 1000 Oe) temperaturabhängig gemessen.

Bei den Messungen wurden die Substanz durch eine geschlossene supraleitende Detektionsspule (detection coil) geführt, welche mit dem SQUID-Sensor verbunden ist. Aufgrund des magnetischen Moments induziert die Probe einen elektrischen Strom in der Detektionsspule, deren Änderung am SQUID-Sensor registriert wird. Im MPMS-XL-5 ist ein RF-SQUID-Sensor mit einem Josephson-Kontakt eingebaut, an welchen der supraleitende Strom durch ein dünnes, normalleitendes oder elektrisch isolierendes Material unterbrochen wird. Durch Anlegen einer externen Spannung am Johnson-Kontakt verhält sich der Josephson-Kontakt wie ein supraleitendes Material, an welcher der Strom durchtunneln kann. Der induzierte elektrische Strom durch die Probe führt zu einer Veränderung der benötigten Spannung, um die Supraleitung aufrecht zu erhalten. Durch Kalibration einer Probe mit bekannter magnetischer Suszeptibilität kann die gemessene Spannung in ein entsprechendes magnetisches Moment umgerechnet werden.^[53]

Das magnetische Moment der Probe wird vom MPMS-XL-5 in emu (electromagnetic unit) ausgegeben. Es sei erwähnt, dass emu keine physikalische Größe im eigentlichen Sinne ist. Ein emu kann die Größe eines magnetischen Momentes annehmen ($1 \text{ emu} = 1 \text{ A} \cdot \text{m}^2$) und kann auch als Volumen-Größe definiert werden ($1 \text{ emu} = 1 \text{ cm}^3$).^[54] Für die Berechnung des molaren Suszeptibilität wird zunächst das gemessene magnetische Moment der Probe mom um den diamagnetischen Anteil durch den Probenhalter korrigiert. Für das korrigierte, magnetische Moment mom_{korr} gilt:

$$mom_{korr} = mom + H * m_g * G \quad (2.4)$$

H ist das äußere Magnetfeld, m_g die Masse des Probenhalters und G dessen diamagnetischen Korrekturterm in der Einheit $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$. Das molare magnetische Moment $mom_{korr,m}$ lässt sich über den Quotienten aus der Masse m und der molaren Masse M berechnen:

$$mom_{korr,m} = mom_{korr} * m/M \quad (2.5)$$

Für die molare Suszeptibilität der Verbindung χ_m gilt:

$$\chi_m = mom_{korrr,m}/H \quad (2.6)$$

Der paramagnetische Anteil der molaren Suszeptibilität ergibt sich aus der Subtraktion der molaren Suszeptibilität um den diamagnetischen Anteil χ_D . Dieser lässt sich aus der Summe der diamagnetischen Anteile eines jeden Atoms χ_{Di} wie folgt berechnen.^[55]

$$\chi_{m,P} = \chi_m - \sum_i \chi_{Di} \quad (2.7)$$

3. Untersuchungen im Ir-*A-Ch*-System

3.1. Einleitung über Skutterudite

Als Skutterudit wird das natürlich vorkommende Mineral CoAs_3 bezeichnet, welches schon seit dem Mittelalter unter den Trivialnamen Speiskobalt bekannt war. Seine heutige Bezeichnung stammt von Wilhelm Karl von Haidinger, der 1845 das Mineral in den Skutterud-Minen in Norwegen entdeckt und beschrieben hat.^[56] Es kristallisiert kubisch ($Im\bar{3}$, 204) mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle und liegt bei vielen binären Übergangsmetalltripnictogenen MPn_3 ($M = \text{Co, Rh, Ir}$; $Pn = \text{P, As, Sb}$) als thermodynamisch stabile Modifikation vor. Die Elementarzelle dieses Strukturtyps besteht aus 8 verkippten MPn_6 -Oktaedern, die miteinander über gemeinsamen Ecken verknüpft sind. Dadurch rücken jeweils vier Oktaeder näher zusammen, so dass die Pnictogenatome den für die Struktur charakteristischen Pn_4 -Vierring bilden. Bei den binären Skutteruditen sind diese perfekt planar und rechtwinklig.

Für die Übergangsmetalle der 9. Gruppe liegen alle bekannten MPn_3 -Verbindungen als Skutterudit vor. Abseits der 9. Gruppe sind bislang nur wenige Tripnictogene als Skutterudit bekannt. Mit den Übergangsmetallen aus der 10. Gruppe kristallisiert nur NiP_3 in diesem Strukturtyp.^[57, 58] Bei dem einzigen bislang bekannten Palladiumtripnictogen PdP_3 erfolgte die Strukturbestimmung nur durch Vergleich mit der kubischen Skutteruditstruktur.^[59] Bislang sind keine Nitride als Skutterudit experimentell in der Literatur bekannt. Laut GGA-Berechnungen wurde für CoN_3 und RhN_3 der kubische Skutterudit-Typ als ein potentielles Energieminimum vorausgesagt.^[60] Für NiSb_3 wird ebenfalls die Skutteruditstruktur vermutet.^[61] Die Übergangsmetalltribismutide sind in Form von CoBi_3 , RhBi_3 und NiBi_3 in der Literatur berichtet worden.^[62, 63] Diese kristallisieren orthorhombisch ($Pnma$, 62) in einer eindimensionalen Kettenstruktur. Dort verlaufen senkrecht zur $[101]$ -Richtung einfach prismatisch überkappte $[\text{MBi}_7]$ -Polyeder, die miteinander über gemeinsame Prismenflächen zu einem Zick-Zack-Strang mit kurzen M - M -Abständen verknüpft sind.

Die Elementarzelle der binären Skutterudite weist zwei Leerstellen auf, die durch weitere Metallatome besetzt werden können. Daraus lässt sich eine Reihe von sogenannten gefüllten Skutteruditen $R[M_4Pn_{12}]$ (R = Erdalkalimetalle, Lanthanoiden, Actinoiden; M = Fe, Os, Ru; Pn = P, As, Sb) herstellen, welche als potentiell interessante Thermoelektrikmaterialien gehandelt werden.^[64, 65] Viele davon gehen auf die extensive Arbeit von Jeitschko *et al.* zurück, der einige Dutzend der möglichen Verbindungen hergestellt und beschrieben hat. Den Anfang machte hierbei die Verbindung $LaFe_4P_{12}$, welche anhand von Einkristalldaten in derselben Raumgruppe wie die binären Skutterudite gelöst werden konnte.^[66] Die Elementarzelle der untersuchten Phosphide, Arsenide und Antimonide ist isotyp zu $LaFe_4P_{12}$, und wurde mit teilweise abgeschätzten Atompositionen angegeben.^[67, 68, 69] Viele davon wurden in neueren Untersuchungen für thermoelektrischen Materialien wieder aufgegriffen und konnten bezüglich der Kristallstruktur verifiziert werden.^[70, 71, 72] Neben der Vielzahl an gefüllten Skutteruditen mit Übergangsmetallen der 8. Gruppe konnten auch einige Vertreter mit Cobalt oder Rhodium realisiert werden, die mit elektropositiven Gastatomen (Erdalkaliatome, Lantanoide, Actinoide) befüllt sind.^[73, 72, 58, 74] Abgesehen davon konnten bei Co- und Rh-Skutteruditen ebenfalls Hauptgruppenelemente wie Tl ^[75], Ge ^[76], Sn ^[77], und I ^[78] vereinzelt eingebaut werden. Im Allgemeinen scheinen die eingelagerten Metallatome zwei Funktionen zu erfüllen. Zum einen dienen sie als Phononen-Streuzentren („phonon-scattering centre“), wodurch Phononschwingungen sich effektiver unterdrücken lassen.^[79] Durch den Einbau der Metallatome erniedrigt sich die thermische Leitfähigkeit, und führt zu einer Steigerung des thermoelektrischen Gütefaktors zT . Des Weiteren fungieren die eingebauten Metalle als Elektronendonoren/-akzeptoren, wodurch Skutterudite auch mit Gruppe 8 Elementen thermodynamisch stabil werden, während die entsprechenden binären Skutterudite ohne die zusätzlichen Metallatome nicht bekannt sind.

In letzter Zeit wurde über nicht isoelektrische Substitutionen der Pnictogenatome berichtet. Die Substitutionen erfolgten durch Germanium- oder Zinnatome und lassen sich bislang nur mit Nickel wie in $Ni_4Sb_9Sn_3$ und $Ni_4As_{9,1}Ge_{2,9}$ realisieren. Von diesen konnten auch gefüllte Skutterudite in Form von $Sn_{0,3}Ni_4Sb_{6,4}Sn_{5,6}$, $Yb_{0,58}Ni_4Sb_{6,7}Sn_{5,3}$, $Eu_{0,81}Ni_4Sb_{5,8}Sn_{6,2}$ und $BaPd_4Sb_{4,92}Sn_{7,34}$ synthetisiert werden.^[80]

Ausgehend von den binären Skutteruditen lassen sich durch isoelektronische Substitutionen weitere ternäre Varianten ableiten. Die Substitution kann sowohl am Übergangsmetall (Kationenlage) als auch am Pnictogenatom (Anionenlage) erfolgen. Von den kation-

substituierten Skutteruditen sind in der Literatur nur einige Beispiele bekannt. Der erste Vertreter $\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Sb}_3$ wurde von Kjekshus *et al.* synthetisiert und konnte vier Jahre später aus Pulverdaten in der Raumgruppe $Im\bar{3}$ verfeinert werden.^[81] Des Weiteren ist in der Literatur von $\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{P}_3$ ^[58], $\text{Fe}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}\text{Sb}_3$ ^[82] und $\text{Ni}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{Sb}_3$ ^[83] berichtet worden. Die Strukturlösung erfolgte bei den beiden Antimoniden über Pulverdiffraktometrie und bei dem Phosphid über Einkristalldiffraktometrie. Auch diese Verbindungen weisen das gleiche Symmetrieverhalten wie die binären Skutterudite auf und bestätigen, dass bei der Kationsubstitution die Skutterudit-Struktur unverzerrt erhalten bleibt.

Im Vergleich dazu sind die isoelektrischen Substitutionen an der Anionlage ausführlicher untersucht worden. Ausgehend von den Gruppe 9 Übergangsmetalltripnictiden konnten die meisten ternären Analoga $MA_{1,5}Ch_{1,5}$ ($M = \text{Co, Rh, Ir}$; $A = \text{Ge, Sn}$; $Ch = \text{S, Se, Te}$) durch die Substitution des Pnictogenatoms durch ein Tetrel und ein Chalkogen realisiert werden. Weder Silizium noch Blei konnte bislang erfolgreich in die A-Lage eines Skutterudits eingebaut werden. Ternäre Bleichalkogenide weisen eher die Tendenz auf, in der Shandit-Struktur zu kristallisieren. Durch die Substitution der Anionlage sind prinzipiell homoatomare Ringe aus separierten $[A_4]$ - und $[Ch_4]$ -Einheiten und heteroatomare $[A_2Ch_2]$ -Ringe vorstellbar. Wold *et al.* berichtet im Rahmen der Untersuchungen von $\text{CoGe}_{1,5}\text{S}_{1,5}$ mit Röntgenpulverdiffraktometrie, dass die Hauptreflexe in $Im\bar{3}$ indizierbar sind, aber schwache Überstruktursignale vorhanden sind, die damit nicht erfasst werden. Als beste Überstrukturlösung schlug er ein Modell in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ mit heteroatomaren $[A_2Ch_2]$ -Ringen vor.^[46] Die einzige Strukturlösung aus Einkristallen stammt bis dato von $\text{CoGe}_{1,5}Ch_{1,5}$ ($Ch = \text{S, Se}$), welche von Lutz *et al.* als pseudomeroedrische Zwillinge gelöst wurde. Sie vermuteten ebenfalls die Raumgruppe $R\bar{3}$ und nahmen an, dass die Überstrukturreflexe durch die Fernordnungen („long-range ordering“) der Anionenlagen zustande kommen.^[41] Bei den Pulveruntersuchungen an $\text{CoGe}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$ stellten Vaqueiro *et al.* fest, dass bei der Einkristalllösung ein Inversionszentrum übersehen wurde, und dass die Struktur sich besser in der Raumgruppe $R\bar{3}$ (148) verfeinern lässt.^[42] Alle nachfolgenden Veröffentlichungen von anderen Gruppen über anionsubstituierte Skutterudite wurden ausschließlich anhand Pulverdaten charakterisiert und in der der Raumgruppe $R\bar{3}$ verfeinert. Obwohl viele unter ihnen untersucht worden sind, wurden diese Verbindungen meist einzeln charakterisiert, so dass wenig über Trends innerhalb der homologen Chalkogenreihe bekannt ist. Des Weiteren wurden einige dieser Skutterudite nur über Rietveld-Verfeinerung bestimmt,

bei der die isotropen Auslenkungsparameter nicht verfeinert wurden. Einige Verbindungen wurden auf eventuelle Mischbesetzungen auf der Anionlage untersucht. Das ist insofern wichtig, als in den meisten Fällen die Strukturaufklärung über Röntgenstrahlen erfolgten und diese schlecht geeignet sind, um Atome mit ähnlicher Elektronenanzahl zu unterscheiden. Bei Neutron-Pulver-Untersuchung in der Reihe $M\text{Ge}_{1,5}\text{S}_{1,5}$ ($M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) wurde festgestellt, dass die Mischbesetzung zwischen Germanium und Schwefel bei maximal fünf Prozent liegt. Interessanterweise scheint diese bei den schwereren Homologen zuzunehmen.^[40] Dieser Trend wurde auch in der Reihe $M\text{Sn}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$ ($M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) beobachtet, welche mittels Synchrotronstrahlen gemessen wurde. Die Autoren vermuten eine Mischbesetzungen von bis zu 30%.^[25]

Tabelle 3.1: Übersicht der bekannten $M_xA_yCh_z$ -Verbindungen
($M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$; $A = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $Ch = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$. In dieser Arbeit: *)

Co			
	Ge	Sn	Pb
S	$\text{CoGe}_{1,5}\text{S}_{1,5}$ ^[40]	$\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ ^[21]	-
Se	$\text{CoGe}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$ ^[41]	$\text{CoSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$ ^[23]	-
Te	$\text{CoGe}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$ ^[42] CoGeTe ^[20]	$\text{CoSn}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$ ^[24]	-
Rh			
	Ge	Sn	Pb
S	$\text{RhGe}_{1,5}\text{S}_{1,5}$ ^[40]	$\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ ^[22]	$\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ ^[50]
Se	$\text{RhGe}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$ ^[43]	-	$\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ ^[21]
Te	RhGeTe ^[45]	$\text{RhSn}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$ ^[25]	-
Ir			
	Ge	Sn	Pb
S	$\text{IrGe}_{1,5}\text{S}_{1,5}$ ^[40]	$\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{1,5}$ ^{*[46]}	-
Se	$\text{IrGe}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$ ^[47]	$\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$ ^{*[84]}	-
Te	$\text{IrGe}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$ ^[25]	$\text{IrSn}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$ ^[48] IrSnTe [*]	-

Im Folgenden wird über die Untersuchungen von ternären $\text{Ir}_x\text{A}_y\text{Ch}_z$ -Verbindungen berichtet. Es ist von Interesse, da Cobalt und Rhodium in Kombination mit Tetrelen und Schwefel Shandit-Verbindungen wie z.B. $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ und $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ ausbilden. Mit Selen hingegen sind sowohl Verbindungen mit Shandit- ($\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$) als auch mit Skutterudit-Struktur ($\text{CoSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$) möglich, während mit Tellur nur noch Skutterudite gebildet ($\text{CoSn}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$, $\text{RhSn}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$, $\text{IrSn}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$) werden. In Tabelle 3.1 sind die in der Literatur bekannten $M_xA_yCh_z$ ($M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$; $A = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $Ch = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) Verbindungen

aufgelistet. Für Cobalt und Rhodium als Übergangsmetall sind sowohl Skutterudite als auch Shandite bekannt. Für die Iridium-Reihe Ir-A-Ch ($A = \text{Ge, Sn, Pb}$; $Ch = \text{S, Se, Te}$) sind alle Germaniumchalkogenide in der Literatur als Skutterudit bekannt. Bei den Zinnchalkogeniden wurde die Schwefelverbindung, wie bereits erwähnt, von Wold *et al.* unter Vernachlässigung der Überstruktureffekte als kubisch beschrieben.^[46] Diese Struktur wird nachfolgend an Einkristalldaten korrigiert. Für die Selenverbindung sind keine Strukturdaten bekannt. Die Tellur-Variante wurde von Cava *et al.* in Rahmen von thermoelektrischen Untersuchungen charakterisiert. Sie beobachten für die reine ternäre Verbindung zwar einen hohen Seebeck-Koeffizienten, aber gleichzeitig einen hohen elektrischen Widerstand, der sich durch Substitution von Zinn mit Indium teilweise verbessern lässt.^[48] Für Blei als Hauptgruppenelement sind keine ternären Iridiumchalkogenide bekannt.

Die Aufgabestellung war zum einen die Untersuchung von ternären Iridium-Verbindungen bezüglich des Auftretens möglicher Pyrit-, Shandit- oder Skutterudit-ähnlicher Strukturen. Des Weiteren sollen die neuen Verbindungen charakterisiert und auf physikalische Eigenschaften untersucht werden. Hier können zu den drei Ir-Skutteruditen nun erstmals Einkristalldaten vorgelegt werden. Im Hinblick auf die thermoelektrischen Eigenschaften von Skutteruditen wurde zudem die Idee verfolgt, ob in Substitutionsreihen ungeordnete Strukturen durch einen schlechteren Wärmetransport zu verbesserten zT -Werten führen.

Anmerkung: In der Literatur wird die Summenformel der Skutterudite teilweise als $M_2A_3Ch_3$ oder als $MA_{1,5}Ch_{1,5}$ wiedergegeben. Für die Dissertation wird die Summenformel $MA_{1,5}Ch_{1,5}$ zur Kennzeichnung der Skutterudite verwendet, da diese einen direkten Zusammenhang der ternären Verbindungen zu den binären MPn_3 -Skutteruditen aufweist. Des Weiteren lassen sich damit Verwechslungen mit den Shanditen, die im Folgenden als $M_3A_2Ch_2$ genannt werden, auf einem Blick vermeiden.

3.2. Allgemeine Befunde in ternärem Ir-System

Auf der Suche nach neuen ternären Ir-Shanditen mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Ir}_3\text{A}_2\text{Ch}_2$ ($\text{A} = \text{Sn, Pb}$; $\text{Ch} = \text{S, Se, Te}$) wurden die entsprechenden Elemente in eine Quarzampulle überführt und 7 Tage lang bei 600°C, 800°C und 1000°C erhitzt. In Tabelle 3.2 sind die Reaktionsprodukte aufgelistet. Im Falle von Blei als Hauptgruppenelement konnte keine Umsetzung festgestellt werden. Dort lagen nach der Reaktionszeit stets die binären Bleichalkogenide neben elementarem Iridium vor. Bei den Zinn-Verbindungen konnten für alle drei Chalkogene und bei allen drei Temperaturen Skutterudite innerhalb des Reaktionsproduktes festgestellt werden. Bei 600°C liegen die Zinnchalkogenide als Hauptphase vor, und die Skutterudite sind nur als Minoritätsphase vorzufinden. Für höhere Temperaturen sind die binären Chalkogenide nicht mehr thermodynamisch stabil. Es erfolgt eine vollständige Umsetzung zum Skutterudit. Im Ir-Sn-Te-System konnte des Weiteren eine bis dahin unbekannte Phase bei höheren Temperaturen identifiziert werden. Auf diese wird im Anschluss zu den Skutterudit-Untersuchungen ab Seite 66 eingegangen.

Tabelle 3.2: Übersicht der Reaktionsprodukte bei der Umsetzung
von $3\text{Ir} + 2\text{A} + 2\text{Ch}$ ($\text{A} = \text{Sn, Pb}$; $\text{Ch} = \text{S, Se, Te}$).

	Ir+Sn+S	Ir+Sn+Se	Ir+Sn+Te	Ir+Pb+S	Ir+Pb+Se	Ir+Pb+Te
600°C	Ir + SnS + Skutt.	Ir + SnSe + Skutt.	Ir + SnTe + Skutt	Ir + PbS	Ir + PbSe	Ir + PbTe
800°C	Ir + Skutt.	Ir + Skutt.	Ir + Skutt. + IrSnTe + Ir ₅ Sn ₇	Ir + PbS	Ir + PbSe	Ir + PbTe
1000°C	Ir + Skutt.	Ir + Skutt.	Ir + IrSnTe + Ir ₅ Sn ₇	Ir + PbS	Ir + PbSe	Ir + PbTe

Für $M = \text{Ir}$ wurden in keinem Fall entgegen der Beobachtungen für die leichteren Homologen $M = \text{Co, Rh}$ Shandite erhalten. So konzentrierten sich die weiteren Untersuchungen auf Skutterudite und eine neue 1:1:1-Phase.

3.3. Darstellung von Ir-Skutteruditen

Die Verbindungen konnten durch klassische Festkörperreaktionen phasenrein synthetisiert werden, wobei sowohl von den Elementen als auch von den entsprechenden Zinnchalkogeniden ausgegangen werden kann. Für die Darstellung wurden die Edukte bei

950°C für 7 Tage lang erhitzt und anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Verwendung von binären Zinnchalkogeniden ist insofern vorzuziehen, da über diesen Umweg die Proben nach der Reaktionszeit phasenrein vorliegen. Mit Elementen als Ausgangsverbindung musste in der Regel nachgetempert werden. Die gewünschten Produkte liegen unabhängig von der Wahl der Edukte nach der Reaktion als ein gräuliches, glanzloses und mikrokristallines Pulver vor (Abbildung 3.1). Passende Einkristalle konnten damit nicht erhalten werden. Umkristallisation mit ICl_3 als Mineralisator brachte keine wesentliche Größen-/Formänderungen. Alternativ ist die Reaktion mit Iridium und dem entsprechenden Zinnchalkogenid auch in der Beltappatur bei 1400°C und 10t für zwei Stunden durchführbar. Allerdings ist zu beobachten, dass die Proben nie vollständig phasenrein waren und immer schwache Reflexe von elementarem Iridium aufweisen. Auch bei Umsetzungen mit leichtem Unterschuss an Iridium ($x \text{ Ir} + 1,5 \text{ SnCh}$; $0,85 < x < 0,95$) konnte nach der Reaktionszeit weiterhin Iridium in Spuren festgestellt werden.

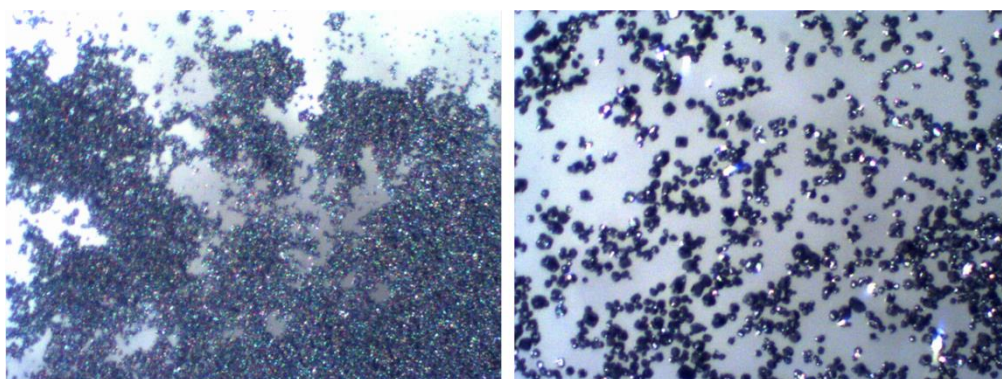


Abbildung 3.1: Kristallinität von $\text{IrSn}_{1,5}\text{Ch}_{1,5}$ aus klassischer Festkörpersynthese (links) und Flux-Reaktion (rechts).

Für die Züchtung geeigneter Einkristalle wurden Flux-Synthesen mit Iridium in einem dreifachen Überschuss an Zinnchalkogenid als Fluxmittel durchgeführt. Fluxreaktionen „in eigenem Medium“ konnten in diesem Zusammenhang erfolgreich zur Synthese von $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ -Einkristallen eingesetzt werden.^[85] Im Gegensatz zu den Shanditen weisen die Ir-Skutterudite eine hohe Säureresistenz auf, so dass die überschüssigen Zinnchalkogenide durch Umsetzung mit Säure innerhalb von 1-2 Stunden aufgelöst werden können. Während Zinnsulfid bereits in Salzsäure dissoziiert, musste für Zinnselenid und Zinntellurid Königswasser eingesetzt werden. Nach dem Auflösen wurden die übrig gebliebenen Kristallite mit Wasser und Aceton gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C getrocknet.

Die Selen-Verbindung $\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$ ist im Königswasser nicht vollständig inert. Vielmehr scheint die Dissoziation kinetisch gehemmt zu sein und nur sehr langsam abzulaufen. Es ist zu beobachten, dass mit zunehmender Dauer im Königswasser mehr elementares Iridium entsteht. Mit der Flux-Methode konnten geeignete Kristallite mit Durchmesser von $\varnothing \geq 0,1 \text{ mm}$ erhalten werden. Dieser Ansatz konnte auch gruppenintern erfolgreich auf die Synthese von PtSnCh -Einkristallen übertragen werden.^[86]

3.4. Charakterisierung der Kristallstruktur

Bei der Strukturbestimmung der synthetisierten Skutterudite ergaben sich einige Probleme, welche die Aufklärung erschwert haben. Im Folgenden werden die wesentlichen Aspekte beschrieben, die bei der Einkristallmethode und der Rietveld-Analyse problematisch waren und repräsentativ für alle drei Chalkogeniden gelten. Die daraus erhaltenen Ergebnisse werden danach aufgelistet und am Ende miteinander und mit weiteren Daten aus quantenmechanischen *ab-initio*-Rechnungen verglichen, die in der Arbeitsgruppe berechnet wurden.

3.4.1. Strukturbestimmung über Einkristalle

Die Datensätze lassen sich neben einigen unterschiedlich großen kubischen Zellen auch in einer trigonalen Zelle aufstellen. Wie in der Literatur aus Pulverdaten schon bekannt sind die Überstrukturreflexe nicht mit einer kubischen Symmetrie vereinbar. Daher basieren alle nachfolgenden Schritte auf die Annahme einer trigonalen Zelle. Durch die Betrachtung der reziproken Ebene ist zu erkennen, dass neben einigen besonders starken Reflexen auch viele schwache Reflexe vorhanden sind. Alle beobachtbaren Signale lassen sich durch die Reflektionsbedingung $-h + k + l = 3n$ beschreiben, welche für die Laue-Klassen $\bar{3}$ und $\bar{3}m$ gültig sind. Unter diese Laue-Klassen fallen die Raumgruppen $R3$, $R\bar{3}$, $R32$, $R3m$, $R\bar{3}m$, $R3c$ und $R\bar{3}c$. Bei den meisten Datensätzen lassen sich etwa 93% der Reflexe mit der trigonalen Zelle beschreiben. Es wird angenommen, dass die restlichen Signale zusätzlichen Verwachsungen verschuldet sind. Bei der Datenreduktion wurde die Untergrundbestimmung mit den Standardwerten durchgeführt und bei der 3D-Integration ein Smart Background mit Frame Range = 3 verwendet. Auf die Verwendung der *Outlier rejection* wurde verzichtet. Die Raumgruppenbestimmung erfolgte manuell über Gral v. 2.3.3, welches in CrysAlisPro

eingebunden ist. Im Rahmen der Untersuchung wurde die möglichen Raumgruppen in den Laue-Klassen $\bar{3}$ und $\bar{3}m$ getestet. Es zeigt sich, dass nach der Datenreduktion bzw. der Absorptionskorrektur die R_{int} -Werte nur für $R3$ und $R\bar{3} < 0,1$ waren. Bei den anderen fünf Möglichkeiten liegen sie meistens bei $\sim 0,25$. Für die Strukturlösung wurde eine sphärische Absorptionskorrektur verwendet; auf die Mittelung der Friedel-Paare wurde verzichtet.

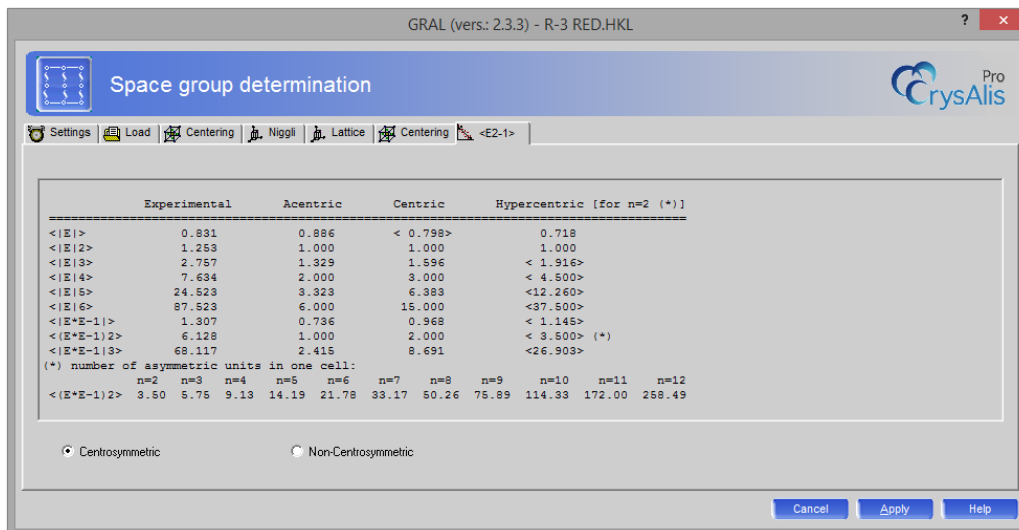


Abbildung 3.2: E-Wert-Statistik von $\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{1,5}$ nach der Datenreduktion.

Für die Strukturlösung wurde SuperFlip in Jana2006 verwendet. Das Programm TwinRotMat (in Platon) stellte sowohl bei den Strukturvorschlägen in $R3$ als auch in $R\bar{3}$ stets dieselben vier möglichen Zwillingsmatrizen auf (Tabelle 3.3). Die Verfeinerung ohne weitere Zwillingskomponenten mit dem Strukturmodell in $R\bar{3}$ führte zu R_{obs} -Werten um 0,2. Es wurde festgestellt, dass sich die Gütefaktoren deutlich verbessern, wenn die zusätzlichen Zwillingskomponenten berücksichtigt werden. Bei der Verfeinerung zeigte sich, dass von den 4 vorgeschlagenen Zwillingsmatrizen immer dieselben 3 Matrizen einen wesentlichen Anteil zum Kristall beitragen. Die vierte Komponente weist in der Regel einen sehr geringen Anteil gegen 0% auf, so dass auf diese verzichtet wurde. Die Verfeinerungen von den selenhaltigen Skutteruditen weisen gleichmäßige Zwillingsanteile von etwa 25% je Zwillingskomponente auf. Bei der Schwefel- und Tellur-Verbindung weichen diese hingegen etwas von einem gleichmäßigen Verhältnis ab und lagen bei 15,9(5) : 22,5(3) : 28,0(3) : 33,6(3) bzw. 32,7(6) : 28,2(3) : 23,9(3) : 15,3(3). Bei allen drei Phasen wurden keine constraints oder restraints für die Verfeinerung verwendet und sie konvergierten gegen R_{obs} -Werte um 6,48 - 6,57. Die Restelektronendichten fallen in allen drei Fällen mit 6,50 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ bis 7,26 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ und mit -3,06 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$

bis $-4,25 \text{ eÅ}^{-3}$ relativ groß aus, was für Verbindungen mit schweren Elementen aber noch in üblichen Rahmen liegt. Wegen der hohen Absorptionskoeffizienten ($\mu(\text{Mo}) = 52,443$ bis $62,413 \text{ mm}^{-1}$) ist eine Absorptionskorrektur unumgänglich. Es wird vermutet, dass aufgrund der sphärischen Näherung diese zu ungenau ausfällt. Auf der anderen Seite konnten numerische Absorptionskorrekturen nicht durchgeführt werden, da diese nicht konvergierten. Es wird vermutet, dass die numerischen Methoden scheitern, weil die Einkristalle als ein Individuum integriert werden mussten, und die Absorptionskorrekturen in Folge dessen auch nur auf einem Individuum basierten.

Bei der Unterscheidung zwischen der zentrosymmetrischen Raumgruppe $R\bar{3}$ von der azentrischen Variante $R3$ war die E-Wert-Statistik nicht aussagekräftig. In Abbildung 3.2 ist diese exemplarisch für die Schwefel-Verbindung dargestellt. Die experimentellen $|E^2-1|$ Werte lagen bei allen Datensätzen >1 vor und deuten auf eine hyperzentrische Struktur hin. Diese würde vorliegen, wenn symmetrische Moleküle auf einer allgemeinen Lage sitzen. Aus diesem Grund wurde die azentrische Variante für die Strukturbestimmung ebenfalls durchgetestet. Die Lösungen verhielten sich im Vergleich zu $R\bar{3}$ ähnlich, und lieferten aufgrund der niedrigeren Symmetrie die leicht besseren Gütefaktoren. Allerdings traten Konvergenzprobleme bei den Auslenkungsparametern auf. Bei der Besprechung von $\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{1,5}$ wird darauf genauer eingegangen, und die Unterschiede zwischen beiden Raumgruppen veranschaulicht.

Tabelle 3.3: Liste der potentiellen Zwillingsmatrizen laut TwinRotMat.

Matrix 1 (Komponente 2)	Matrix 2 (Komponente 3)	Matrix 3 (Komponente 4)	Matrix 4 -
$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 2/3 & 1/3 & -2/3 \\ -2/3 & -4/3 & -1/3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/3 & -2/3 & -2/3 \\ -2/3 & -1/3 & 2/3 \\ -2/3 & 2/3 & -1/3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/3 & 2/3 & 2/3 \\ 0 & -1 & 0 \\ 4/3 & 2/3 & -1/3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 1/3 & -1/3 & 2/3 \\ 2/3 & 4/3 & 1/3 \end{pmatrix}$

Um die Gütefaktoren zu verbessern wurde versucht, nur die Signale bis zu einer Auflösung von $0,8 \text{ Å}$ zu verwenden. Bei diesen abgeschnittenen Datensätzen konnte das Strukturmodell in SuperFlip nicht mehr gefunden werden und lieferte selbst mit dem Strukturmodell aus den vollständigen Datensatz andere Zwillingsanteile und führte im Allgemeinen zu schlechteren R -Werten und/oder physikalisch unsinnigen Auslenkungsparametern. Die hohen GOF-Werte lassen sich teilweise auf die lange Belichtungszeit und die hohe Auflösung, und die Messung der kompletten Ewaldkugel zurückzuführen.

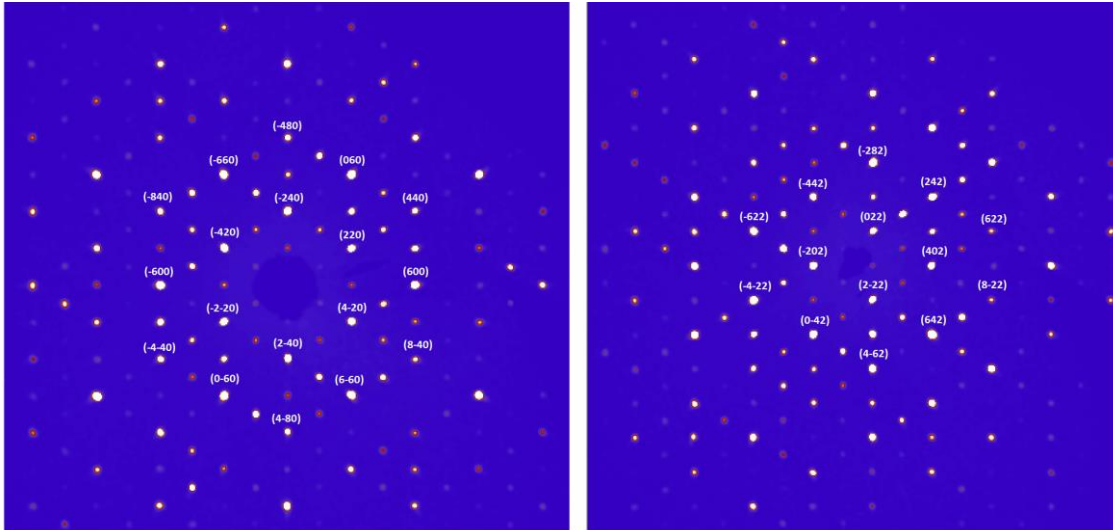


Abbildung 3.3: Reziproke Ebene von $\text{IrSn}_{1.5}\text{S}_{1.5}$. Links: $hk0$; rechts: $hk2$. Alle sichtbaren Reflexe gehorchen der Reflexbedingung $-h + k + l = 3n$.

Bei der Datenreduktion erkennt CrysAlisPro häufig aus demselben Datensatz nach der Peaksuche und Aufstellung in einer trigonalen Zelle samt Implementierung der Vierlingskomponenten eine unterschiedliche Anzahl an überlappenden und unabhängigen Reflexen. In der Regel werden jedem Individuum nach dem Ersten eine Anzahl an unabhängigen Reflexe zwischen null bis etwa zwanzig zugewiesen, während die Anzahl der überlappenden Reflexen bei mehreren tausend liegt. In den Fällen, in denen diese Anzahl größer als null ausfällt, vermutet CrysAlisPro die Mehrzahl dieser unabhängigen Signale bei höheren Beugungsordnungen. Aufgrund der fast vollständigen Überlappung erscheint eine Datenreduktion, bei welcher alle vier Komponenten gleichzeitig berücksichtigt werden, als wenig sinnvoll. Darum wurden alle Datensätze als ein Individuum während der Datenreduktion behandelt.

Alle Zwillingskomponenten sind im reziproken Raum über Symmetrioperationen miteinander verknüpft. So liegt die c^* -Achse der vier Komponenten jeweils tetraedrisch zueinander. In Abbildung 3.4 sind die Vierlingskomponenten exemplarisch so zentriert, dass parallel auf eine der c^* -Achsen geschaut wird. Unabhängig davon, welche der Achsen verwendet wird, bilden die Endpunkte der restlichen c^* -Achsen ein gleichseitiges Dreieck, und somit die Grundfläche eines Tetraeders. Alternativ dazu kann die Orientierung auch durch Anordnung der einzelnen Zwillingsmatrizen zueinander erklärt werden. Jeweils zwei der vier Komponenten bilden ein Paar mit einer identischen Längsachse, welche parallel zur

(110)-Ebene der reziproken, hexagonalen Zelle verläuft. Durch eine Drehung um $109,5^\circ$ kann das reziproke Gitter der Ursprungskomponente in das von Matrix 2 überführt werden. Das gleiche gilt auch für das Gitter von Matrix 1 und Matrix 3. Die beiden unterschiedlichen Paare (z.B. Matrix 1 zu Matrix 2) lassen sich durch eine Rotation in der a^*c^* -Ebene im Zentrum der hexagonalen reziproken Zelle um $109,5^\circ$ ineinander überführen (Abbildung 3.5c, d).

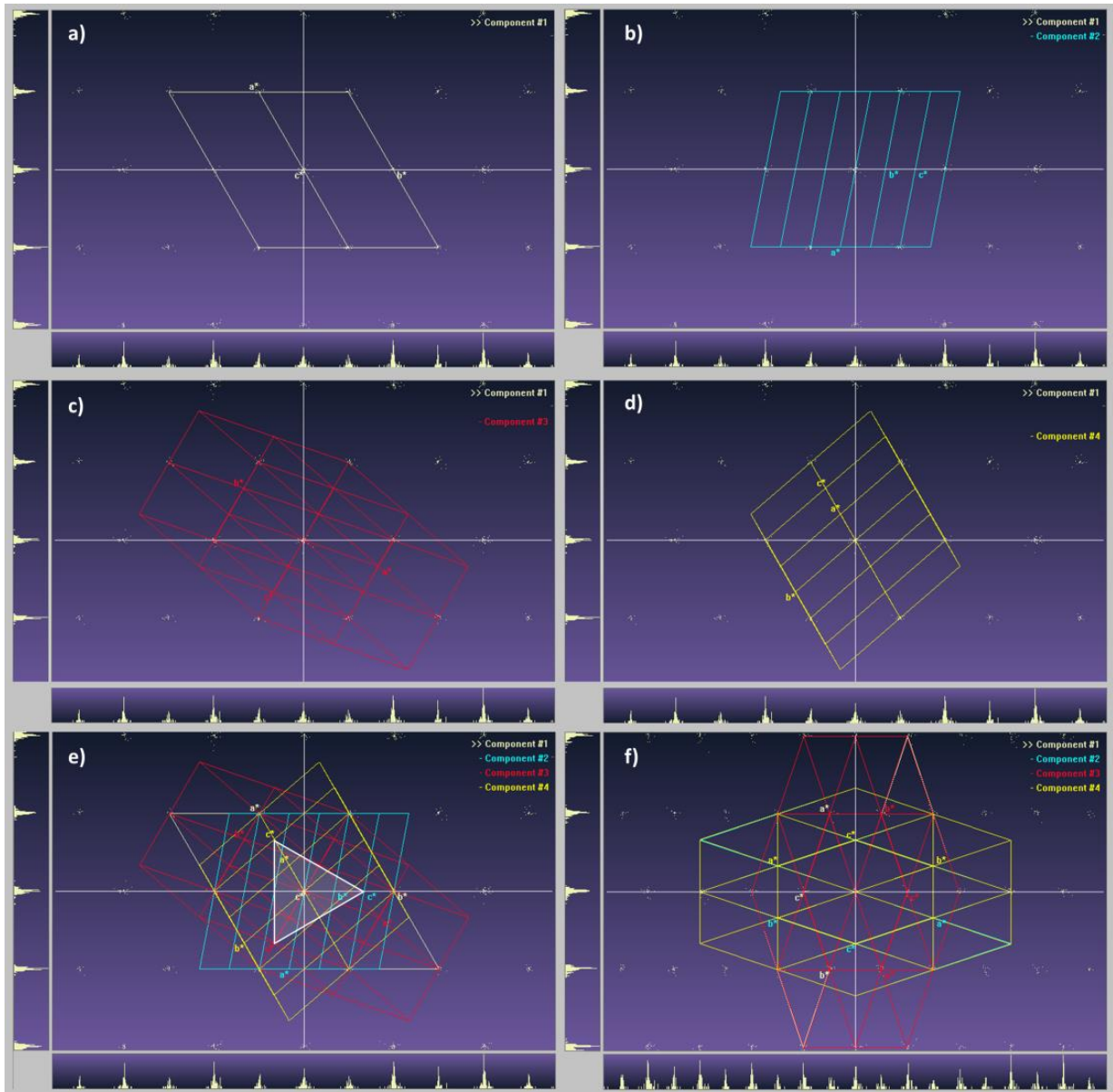


Abbildung 3.4: Reziprokes Gitter der Vierlingskomponenten. a)-d) die einzelnen Komponenten aus derselben Perspektive. e) Projektion des Tetraeders entlang der c^* -Achse von Komponente 1.

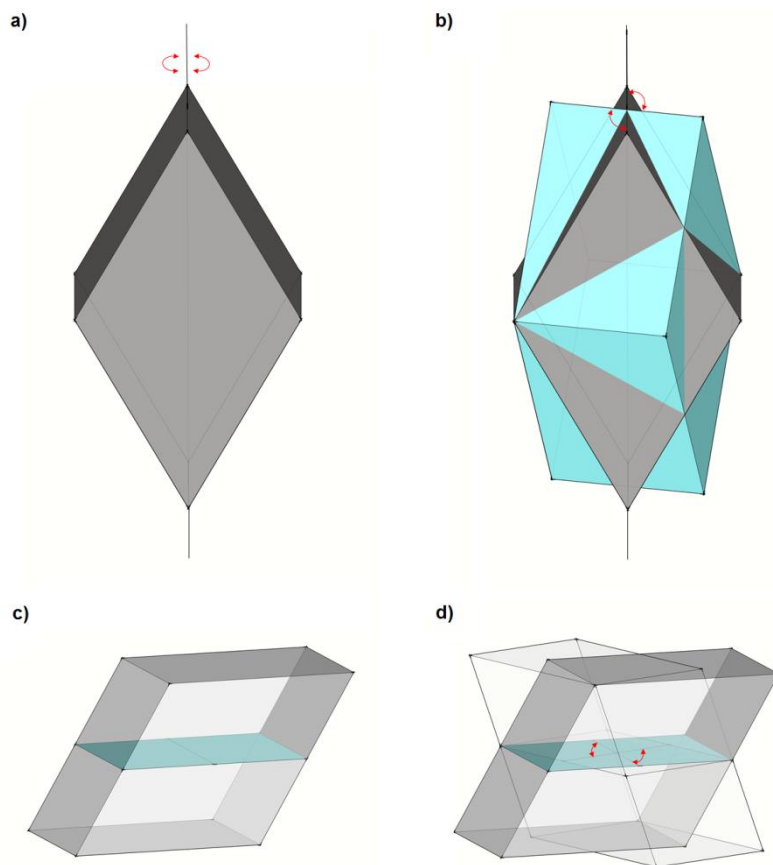


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Vierlingskomponenten. a) und b): Symmetrieverhalten zwischen Matrix 1 zu Matrix 3. c) und d) Relative Ausrichtung zwischen Matrix 1 zu 2. Die roten Pfeile markieren jeweils den Tetraederwinkel von $109,5^\circ$.

Einkristalllösung von $\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{1,5}$

Zu dieser Verbindung lag bisher nur die kubische Wold-Lösung mit Sn_4 - und S_4 -Ringen vor. Die Strukturlösung und Verfeinerung erfolgte wie im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde. Der Vierling konnte in der Raumgruppe $R\bar{3}$ mit Gitterparametern von $a = 12,315(1) \text{ \AA}$, $c = 15,078(1) \text{ \AA}$ und $V = 1980,3(1) \text{ \AA}^3$ mit 24 Formeleinheiten in der Elementarzelle gelöst werden. Die Struktur weist wie die in der Literatur beschrieben 6 Atomlagen auf, bei der jede Atomsorte 2 Atomlagen beanspruchen. Von den 6 Lagen stellen 5 allgemeine mit dem Wyckoff-Symbol $18f$ dar. Nur eines der beiden Ir-Atome sitzt auf einer speziellen Lage ($6c$), welche auf einer dreizähligen Drehachse liegt. Die Verfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern und Berücksichtigung der Vierlingskomponenten konvergierte gegen $R_{\text{obs}} = 6,55$, $wR_{\text{obs}} = 8,14$ und $\text{GOF} = 2,44$. Die Lösung weist am Ende eine maximale und

minimale Restelektronendichte von 6,38 und $-3,11 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ auf. Die Verfeinerung der Zwillingsanteile führten zu einem Verhältnis von 15,9(5) : 22,5(3) : 28,0(3) : 33,6(3). Weitere Angaben zu der Einkristalllösung sind in Tabelle 3.5 aufgeführt, und die Informationen zu den Atomkoordinaten samt Besetzungsfaktoren in zusammengefasst. Die anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang.

Tabelle 3.4: Kristallographische Daten von $\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{1,5}$ (Einkristall).

Summenformel	$\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{1,5}$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	418,4
Theoretische Dichte ρ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	8,420
Raumgruppe, Z	$R\bar{3}$ (148), 24
a / \AA	12,315(1)
c / \AA	15,078(1)
V / \AA^3	1980,3(1)
Diffraktometer	Rigaku Supernova
Strahlung	$\text{MoK}\alpha_1$, $\lambda=0,71073\text{\AA}$
Absorptionskorrektur	sphärisch, CrysAlisPro
Absorptionskoeffizienten $\mu(\text{Mo})$ / mm^{-1}	52,443
θ -range	$3,31 < \theta < 34,71$
hkl -range	$-19 < h < 19$ $-19 < k < 19$ $-24 < l < 23$
Anzahl der verfeinerten Reflexe	5491
Davon unabhängige Reflexe	5083
R_{int}	3,62
Anzahl der verfeinerten Parameter	52
Strukturlösung, Verfeinerung	SuperFlip, Jana2006
R_{obs} ($I > 3\sigma$, alle Reflexe)	6,55
wR_{obs} ($I > 3\sigma$, alle Reflexe)	8,14
GOF	2,44
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$ / $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	-3,06, 6,50
Zwillingsanteil	15,9(5) : 22,5(3) : 28,0(3) : 33,6(3)

Tabelle 3.5: Atomlagen, Besetzungs- und isotrope Auslenkungsparameter in $\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{1,5}$.

Atom	Lage	s.o.f.	x	y	z	B_{iso}
Ir1	18f	1	0,498(1)	0,498(1)	0,259(1)	0,021(1)
Ir2	6c	1	0,667	0,333	0,075(1)	0,022(1)
Sn1	18f	1	0,4901(1)	0,174(1)	0,174(1)	0,024(1)
Sn2	18f	1	0,400(1)	0,457(1)	0,103(1)	0,024(1)
S1	18f	1	0,382(1)	0,264(1)	0,265(1)	0,023(1)
S2	18f	1	0,505(1)	0,351(1)	0,998(1)	0,022(1)

Überprüfung auf $R\bar{3}$

In Falle der Schwefelverbindung wurde überprüft, ob die Struktur nicht besser durch den Wegfall des Inversionszentrums in der azentrischen Raumgruppe $R\bar{3}$ beschrieben werden kann. Diese Verbindung weist im Vergleich zu den schweren Homologen den Vorteil auf, dass eine potentielle Mischbesetzung zwischen Zinn- und Chalkogenatom aufgrund der unterschiedlichen Größen am unwahrscheinlichsten ist. Die Verfeinerungsprogramme sollten aufgrund der größeren Elektronenunterschiede einfacher entscheiden können, wie genau diese beiden Atomsorten in den Oktaedern vorliegen. Durch den Wegfall des Inversionszentrums verdoppelt sich die Anzahl der asymmetrischen Einheit von 6 auf 12, so dass in $R\bar{3}$ 8 Lagen für die Zinn- und Chalkogenatome anfallen. Es ist zu vermuten, dass Strukturen mit homoatomaren $[\text{IrCh}_6]$ -Oktaedern im Vergleich zu den heteroatomaren Varianten aufgrund der Pauling-Regel weniger stabil sind. Insofern reduziert sich die Anzahl der möglichen Permutationen auf 24. Theoretische Rechnungen aus der Arbeitsgruppe deuten darauf hin, dass Strukturen mit alternierenden $[\text{A}_2\text{Ch}_2]$ -Vierringen im Vergleich zu den homoatomaren $[\text{X}_4]$ -Vierlingen energetisch günstiger sind. Von diesen 24 Möglichkeiten bleiben nach genauer Betrachtung nur 2 übrig, wenn nur von Vierringen mit alternierenden Atomsorten ausgegangen wird. Die restlichen 22 Varianten beinhalten entweder $[2+2]$ -Ringe mit den gleichen Atomsorten als direkten Nachbarn oder gemischte $[3+1]$ -Vierringe. Im Rahmen der Untersuchung wurden alle 24 Möglichkeiten für $\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{1,5}$ durchgetestet. Es zeigt sich, dass nur in 3 Kombinationen die Rechnungen überhaupt konvergierten. In zwei der Fälle liegen gemischte $[\text{IrSn}_3\text{Ch}_3]$ -Oktaeder mit alternierenden $[\text{Sn}_2\text{Ch}_2]$ -Vierringen vor. Diese Verfeinerungen weisen im Vergleich zu $R\bar{3}$ nur leicht bessere Gütefaktoren auf (R_{obs} : ~6,4, wR_{obs} : ~7,8, GOF: ~2,2). Allerdings waren dort unterschiedlich große anisotrope Auslenkungsparameter mit teilweise negativen U11-Werten vorzufinden. Bei der dritten konvergierten Verfeinerung wich die Struktur deutlich von den erwarteten Motiven ab und wies schlechtere Gütefaktoren samt nicht physikalischen Auslenkungsparametern auf. Für die Tellur-Verbindung wurde $R\bar{3}$ ebenfalls durchgetestet. Obwohl dort alle 24 Varianten teilweise leicht bessere Gütefaktoren vorwiesen, konnte in keinem der Fälle ein physikalisch plausibles Strukturmodell in der azentrischen Raumgruppe gefunden werden.

Einkristalllösung von IrSn_{1,5}Se_{1,5}

Für die Selenverbindung konnte der Vierling mit Gitterparametern von $a = 12,656(1) \text{ \AA}$, $c = 15,505(1) \text{ \AA}$ und $V = 2150,7(1) \text{ \AA}^3$ mit 24 Formeleinheiten in der Elementarzelle gelöst werden. Mit anisotropen Auslenkungsparametern konvergierten die Strukturverfeinerung gegen $R_{\text{obs}} = 6,48$, $wR_{\text{obs}} = 8,45$ und $\text{GOF} = 2,06$. Die erhaltenen maximalen und minimalen Restelektronendichten liegen bei $7,26$ und $-4,25 \text{ e\AA}^{-3}$. Die Zwillingsanteile wurden mit einem Verhältnis von $28,2(5) : 24,3(3) : 23,8(3) : 23,7(3)$ bestimmt. In Tabelle 3.6 sind die weiteren kristallographischen Daten, in Tabelle 3.7. die Informationen zu den Atomkoordinaten samt Besetzungsfaktor aufgelistet. Die anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang.

Tabelle 3.6: Kristallographische Daten von IrSn_{1,5}Se_{1,5}. (Einkristall).

Summenformel	IrSn _{1,5} Se _{1,5}
Molare Masse / g·cm ⁻³	488,7
Theoretische Dichte ρ / g·cm ⁻¹	9,056
Raumgruppe, Z	$R\bar{3}$ (148), 24
a / \AA	12,656(1)
c / \AA	15,504(1)
V / \AA^3	2150,7(1)
Diffraktometer	Rigaku Supernova
Strahlung	MoK α_1 , $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$
Absorptionskorrektur	sphärisch, CrysAlisPro
Absorptionskoeffizienten $\mu(\text{Mo})$ /mm ⁻¹	62,413
θ -range	$3,22 < \theta < 37,49$
hkl -range	$-21 < h < 21$
	$-21 < k < 21$
	$-25 < l < 25$
Anzahl der verfeinerten Reflexe	7192
Davon unabhängige Reflexe	6196
R_{int}	3,67
Anzahl der verfeinerten Parameter	52
Strukturlösung, Verfeinerung	SuperFlip, Jana2006
R_1 ($I > 3\sigma$, alle Reflexe)	6,48
wR_2 ($I > 3\sigma$, alle Reflexe)	8,32
GOF	2,06
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$ / e \AA^{-3}	-4,25, 7,26
Zwillingsanteil	28,2(5) : 24,3(3) : 23,8(3) : 23,7(3)

Tabelle 3.7: Atomlagen, Besetzungs- und isotrope Auslenkungsparameter in IrSn_{1,5}Se_{1,5}.

Atom	Lage	s.o.f.	x	y	z	B _{iso}
Ir1	18f	1	0,334(1)	0,168(1)	0,422(1)	0,018(1)
Ir2	6c	1	0	0	0,245(1)	0,018(1)
Sn1	18f	1	0,457(1)	0,061(1)	0,394(1)	0,022(1)
Sn2	18f	1	0,160(1)	0,990(1)	0,339(1)	0,020(1)
Se1	18f	1	0,067(1)	0,783(1)	0,433(1)	0,023(1)
Se2	18f	1	0,648(1)	0,153(1)	0,499(1)	0,016(1)

Einkristalllösung von IrSn_{1,5}Te_{1,5}

Beim tellurhaltigen Skutterudit erhält man Gitterparameter mit $a = 13,152(4)$ Å, $c = 16,128(5)$ Å und $V = 2416,0(2)$ Å³. Wie die leichteren Homologen konnte die Struktur mit anisotropen Auslenkungsparametern und als Vierling gelöst werden und die Verfeinerung konvergierte gegen Gütefaktoren von $R_{\text{obs}} = 6,57$, $wR_{\text{obs}} = 8,12$ und $\text{GOF} = 2,20$. Die

Tabelle 3.8: Kristallographische Daten von IrSn_{1,5}Te_{1,5} (Einkristall).

Summenformel	IrSn _{1,5} Te _{1,5}
Molare Masse / g·cm ⁻³	561,7
Theoretische Dichte ρ / g·cm ⁻¹	9,265
Raumgruppe, Z	$R\bar{3}$ (148), 24
a / Å	13,152(1)
c / Å	16,128(1)
V / Å ³	2416,0(2)
Diffraktometer	Rigaku Supernova
Strahlung	MoK α_1 , $\lambda=0,71073$ Å
Absorptionskorrektur	sphärisch, CrysAlisPro
Absorptionskoeffizienten $\mu(\text{Mo})$ / mm ⁻¹	52,576
θ -range	$3,1 < \theta < 34,68$
hkl -range	$-20 < h < 20$ $-20 < k < 20$ $-25 < l < 25$
Anzahl der verfeinerten Reflexe	6505
Davon unabhängige Reflexe	5849
R_{int}	2,02
Anzahl der verfeinerten Parameter	52
Strukturlösung, Verfeinerung	SuperFlip, Jana2006
R_1 ($I > 3\sigma$, alle Reflexe)	6,57
wR_2 ($I > 3\sigma$, alle Reflexe)	8,19
GOF	2,20
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$ / eÅ ⁻³	-3,46, 7,26
Zwillingsanteil	32,7(6) : 28,2(3) : 23,9(3) : 15,3(3)

maximalen und minimalen Restelektronendichten betragen 7,26 und -3,46 e*Å⁻³, und für den Zwillingsanteil wurde ein Verhältnis von 32,7(6) : 28,2(3) : 23,9(3) : 15,3(3) errechnet. In Tabelle 3.8 sind die weiteren kristallographischen Daten, und in Abbildung 3.9 die Informationen zu den Atomkoordinaten samt Besetzungsfaktor aufgelistet. Die dazugehörigen anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang.

Tabelle 3.9: Atomlagen, Besetzungs- und isotrope Auslenkungsparameter in IrSn_{1,5}Te_{1,5}.

Atom	Lage	s.o.f.	x	y	z	B _{iso}
Ir1	18f	1	0,499(1)	0,499(1)	0,248(1)	0,021(1)
Ir2	6c	1	0,1667	0,333	0,084(1)	0,021(1)
Sn1	18f	1	0,382(1)	0,604(1)	0,278(1)	0,024(1)
Sn2	18f	1	0,005(1)	0,336(1)	0,994(1)	0,019(1)
Te1	18f	1	0,552(1)	0,601(1)	0,101(1)	0,023(1)
Te2	18f	1	0,183(1)	0,512(1)	0,167(1)	0,019(1)

3.4.2. Strukturverfeinerung über Rietveld-Verfeinerung

Es wurden viele Versuche unternommen, die neuen Skutterudit-Strukturen über Rietveld-Verfeinerung zu bestimmen, da die Synthesen von phasenreinen mikrokristallinen Skutterudite erfolgten, bevor passende Einkristalle verfügbar waren. Allerdings verliefen die Rietveld-Verfeinerungen selten erfolgreich. Als besonders problematisch stellte sich eine genaue Bestimmung der Gitterparameter heraus. Aufgrund der pseudokubischen Metrik überlagern die meisten Reflexe zufällig übereinander, so dass im 2θ-Winkel von 0° bis 120° nur die Netzebenen (202), (404) und (808) separiert vorliegen. Da sie sowohl von *h* als auch von *l* abhängig sind, konnte die *a*- und *c*-Konstante nicht daraus berechnet werden. Zellbestimmung mittels WinXPow scheiterte sowohl mit alten als auch mit der neuen Version. Die Zellverfeinerung mit dem Werner Algorithmus endet unabhängig von der Größe des 2θ-Fensters immer mit einer Fehlermeldung.

Die Verfeinerung in Jana2006 scheitert in vielen Fällen daran, dass die Zelle nicht parallel mit dem Nullpunkt verfeinert werden konnte. Meistens konvergierte die Profilverfeinerung selbst mit kleinen Dämpfungsfaktoren (≥0,001) nicht, sondern oszilliert entweder ohne Veränderung um mehrere Werte oder bleibt in einem lokalen Minimum stecken, ohne das Konvergenzkriterium von 0,05 max. change/s.u. zu erreichen. Das Ganze wird vermutlich dadurch erschwert, dass die gemessenen Reflexe im Pulverdiffraktogramm besonders mit

Molybdän-Strahlung stark asymmetrisch ausfallen. Bei der Verwendung von weniger rechenintensiven Asymmetrie-Korrekturen wie die Simpson-Methode oder die Berar-Baldinozzi-Korrektur blieben trotzdem große Signalebereiche der Asymmetrie unberücksichtigt. Selbst mit der Korrektur über axiale Divergenz, welche für die Verfeinerung verwendet wurde, waren die Profil-Anpassungen nicht ideal und führten weiterhin zu sichtbaren Ausschlägen im Differenzplot. Häufig konnte der Nullpunkt nur verfeinert werden, bevor die asymmetrischen Korrekturen angewendet wurden. In den Fällen, in denen die Profilverfeinerungen konvergierten, führte die Rietveld-Verfeinerung meistens zu einer Chalkogenlage mit negativem, isotropem Auslenkungsparameter. Die Anwendung von Vorzugsorientierung oder zylindrische Absorptionskorrektur änderte nichts an den Absolutwerten, so dass diese weiterhin negativ blieben. Die Reihenfolge, mit der die Lageparameter freigeschaltet werden, schien ebenfalls keinen Einfluss auf das Endergebnis zu besitzen. Die einzigen Parameter, die zu einer wesentlichen Veränderung der Auslenkungsparameter führten, waren die Gitterparameter und der Nullpunkt. Diese konnten aber nicht parallel verfeinert werden, da in solchen Fällen die Rechnung nicht mehr konvergierte, was vermutlich durch das niedrige Reflex-Parameter-Verhältnis bedingt ist.

Daher wurde versucht mittels eines Al_2O_3 -Standards (Nist, SRM 676) eine genauere Zellbestimmung bei den Skutteruditen durchzuführen. Für die Messung wurden die synthetisierten Verbindungen zunächst mit Duranglas in einem 1:1-Verhältnis verdünnt und dann in eine Kapillare ($d = 0,03 \text{ mm}$) gefüllt. Außerdem wurde eine weitere Kapillare mit der verdünnten Substanz und dem Standard im Verhältnis 1:3 präpariert. Beide Kapillaren wurden gemessen, und die Gitterparameter der Skutterudit-Verbindung mit Hilfe des Standards zunächst aus der gemeinsamen Messung über die LeBail-Methode in Jana2006 bestimmt und dann in die Verfeinerung der reinen, nur mit Duranglas verdünnten Probe eingesetzt. An der Stelle werden nur diese Pulververfeinerungen gezeigt, bei der die Gitterparameter über den Standard angenähert wurden. Als Strukturmodell wurde die Variante in der Raumgruppe $R\bar{3}$ verwendet.

Bei allen drei Verbindungen wurde das Profil mittels einer Pseudo-Voigt Funktion mit GU, GW und LX als Variable beschrieben, und die stark asymmetrischen Reflexprofile über die axiale Divergenz korrigiert. Aufgrund der Kapillarmessung wurde eine zylindrische Absorptionskorrektur während der Rietveld-Verfeinerung eingeführt. Die Verfeinerung der

Atomlagen erfolgte isotrop und musste in allen Fällen mit gemeinsamen Auslenkungsparametern für die jeweilige Atomsorte durchgeführt werden.

Rietveld-Verfeinerung von IrSn_{1,5}S_{1,5}

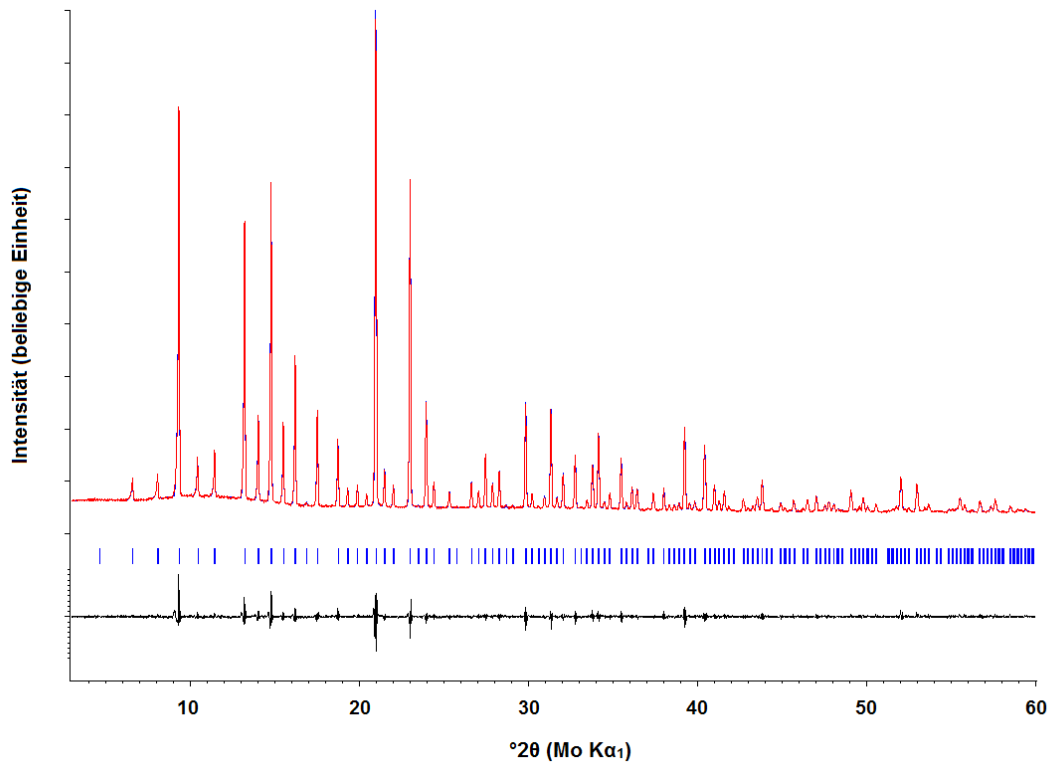
Die Verfeinerung der reinen Schwefel-Verbindung führte zu Gitterparametern von $a = 12,309(1) \text{ \AA}$, $c = 15,101(1) \text{ \AA}$ und $V = 1981,5(1) \text{ \AA}^3$, und konvergierte zu Gütefaktoren von $R_{\text{obs}} = 1,88$, $wR_{\text{obs}} = 2,33$ und $\text{GOF} = 1,90$. In Abbildung 3.6 ist die Rietveld-Verfeinerung samt Differenzplot abgebildet; in Tabelle 3.10 sind die Verfeinerungsparameter und in Tabelle 3.11 die Angaben über die Lageparameter, Besetzungsparameter und isotropen Auslenkungsparameter aufgelistet.

Tabelle 3.10: Parameter der Rietveld-Verfeinerung von IrSn_{1,5}S_{1,5}.

IrSn _{1,5} S _{1,5}	
Molare Masse pro FE / g·mol ⁻¹	418,4
Theoretische Dichte ρ / g·cm ⁻³	8,414
Raumgruppe, Z	$R\bar{3}$ (148), 24
a / \AA	12,309(1)
c / \AA	15,101(1)
V / \AA^3	1981,5(1)
Diffraktometer	Stoe Stadi P
Strahlung	Mo-K α_1 , $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$
Messbereich in 2θ	3 - 60°
Messgeometrie	Kapillare $d = 0,3 \text{ mm}$
Cutoff für FWHM	18
GU	106,767
GW	4,335808
LX	0,080916
Axiale Divergenz S/L = H/L	0,019295
Nullpunkt	-0,0027
R_{obs}	1,88
wR_{obs}	2,33
GOF	1,90

Tabelle 3.11: Atomlagen, Besetzungs- und isotrope Auslenkungsparameter in IrSn_{1,5}S_{1,5}.

Atom	Wyck.	s.o.f	x	y	z	B _{iso}
Ir1	18 <i>f</i>	1	0,169(1)	0,333(1)	0,092(1)	0,013(1)
Ir2	6 <i>c</i>	1	0	0	0,241(1)	0,013(1)
Sn1	18 <i>f</i>	1	0,017(1)	0,176(1)	0,340(1)	0,015(1)
Sn2	18 <i>f</i>	1	0,274(1)	0,066(1)	0,063(1)	0,015(1)
S1	18 <i>f</i>	1	0,118(3)	0,383(3)	0,234(1)	0,014(1)
S2	18 <i>f</i>	1	0,181(3)	0,165(3)	0,168(2)	0,014(1)

**Abbildung 3.6:** Rietveld-Verfeinerung von IrSn_{1,5}S_{1,5}.

Rietveld-Verfeinerung von IrSn_{1,5}Se_{1,5}

Der Selen-Skutterudit lässt sich zu Gütefaktoren von $R_{\text{obs}} = 2,63$, $wR_{\text{obs}} = 2,82$ und $\text{GOF} = 1,44$ verfeinern und weist gegenüber dem Sulfid leicht vergrößerte Gitterparameter mit $a = 12,661(1) \text{ \AA}$, $c = 15,535(1) \text{ \AA}$ und Volumen von $V = 2156,8(1) \text{ \AA}^3$ auf. In Abbildung 3.7 ist die Rietveld-Verfeinerung der phasenreinen Verbindung samt Differenzplot dargestellt. Tabelle 3.12 listet die relevanten Parameter für die Verfeinerung auf und in Tabelle 3.13 sind die Werte für Lageparameter Besetzungsparameter und isotropen Auslenkungsparameter vermerkt.

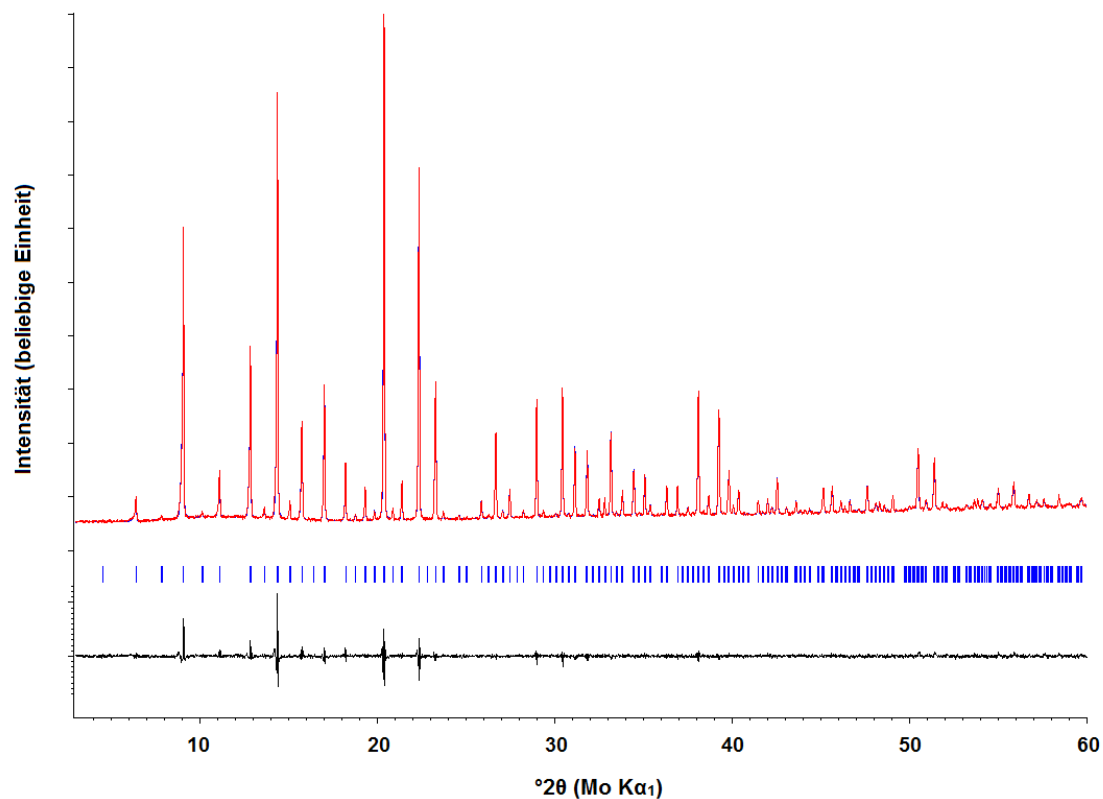


Abbildung 3.7: Rietveld-Verfeinerung von IrSn_{1,5}Se_{1,5}.

Tabelle 3.12: Parameter der Rietveld-Verfeinerung von IrSn_{1,5}Se_{1,5}.

IrSn _{1,5} Se _{1,5}	
Molare Masse pro FE / g·mol ⁻¹	488,7
Theoretische Dichte ρ / g·cm ⁻³	9,031
Raumgruppe, Z	$R\bar{3}$ (148), 24
a / Å	12,661(1)
c / Å	15,535(1)
V / Å ³	2156,8 (1)
Diffraktometer	Stoe Stadi P
Strahlung	Mo-K α_1 , λ = 0,7093 Å
Messbereich in 2θ	3 - 60°
Messgeometrie	Kapillare d = 0,3 mm
Cutoff für FWHM	16
GU	27,31152
GW	2,991122
LX	1,754487
Axiale Divergenz S/L = H/L	0,019359
Nullpunkt	0,0011
R_{obs}	2,63
wR_{obs}	2,82
GOF	1,44

Tabelle 3.13: Atomlagen, Besetzungs- und isotrope Auslenkungsparameter in IrSn_{1,5}Se_{1,5}.

Atom	Wyck.	s.o.f	x	y	z	B _{iso}
Ir1	18c	1	0,167(1)	0,333(1)	0,089(1)	0,013(1)
Ir2	6c	1	0	0	0,245(1)	0,013(1)
Sn1	18f	1	0,274(1)	0,062(1)	0,060(1)	0,016(1)
Sn2	18f	1	0,011(1)	0,170(1)	0,340(1)	0,016(1)
Se1	18f	1	0,118(2)	0,385(1)	0,234(1)	0,013(1)
Se2	18f	1	0,182(1)	0,165(1)	0,167(1)	0,013(1)

Rietveld-Verfeinerung von IrSn_{1,5}Te_{1,5}

Bei der Tellur-Verbindung konnten die Gitterkonstanten mit $a = 13,190(1) \text{ \AA}$, $c = 16,174(1) \text{ \AA}$ und $V = 2436,7(1) \text{ \AA}^3$ bestimmt werden. Das verfeinerte Pulverdiffraktogramm und der Differenzplot ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Die Verfeinerung konvergierte zu Gütefaktoren von $R_{\text{obs}} = 2,99$, $wR_{\text{obs}} = 3,80$ und $\text{GOF} = 1,80$. Die restlichen relevanten Parameter der Verfeinerung werden in der Tabelle 3.14 und die Informationen zu den Atomlagen sind in der Tabelle 3.15 aufgelistet.

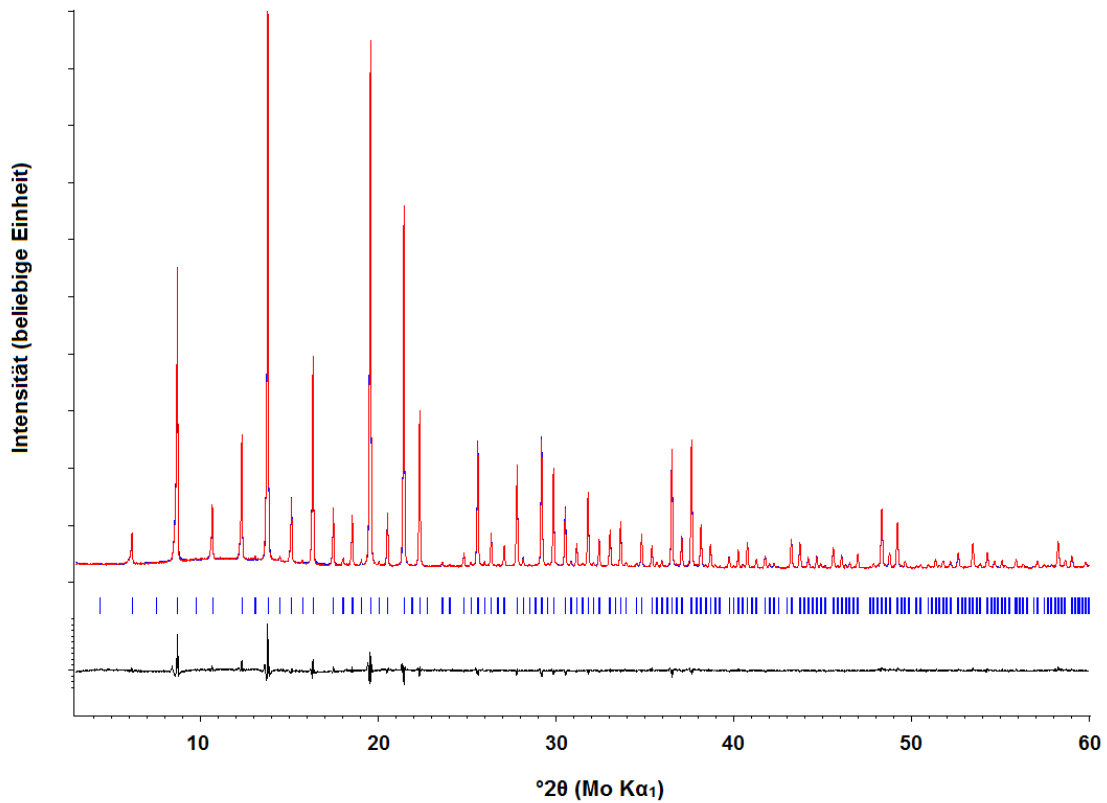
**Abbildung 3.8:** Rietveld-Verfeinerung von IrSn_{1,5}Te_{1,5}.

Tabelle 3.14: Parameter der Rietveld-Verfeinerung von IrSn_{1,5}Te_{1,5}.

IrSn _{1,5} Te _{1,5}	
Molare Masse pro FE / g·mol ⁻¹	561,7
Theoretische Dichte ρ / g·cm ⁻³	9,187
Raumgruppe, Z	$R\bar{3}$ (148), 24
a / Å	13,190(1)
c / Å	16,174(1)
V / Å ³	2436,7(1)
Diffraktometer	Stoe Stadi P
Strahlung	Mo-K α_1 , λ = 0,7093 Å
Messbereich in 2θ	3 - 60°
Messgeometrie	Kapillare d = 0,3 mm
Cutoff für FWHM	12
GU	49,35334
GW	2,17521
LX	1,94719
Axiale Divergenz S/L = H/L	0,02002
Nullpunkt	-0,0045
R_{obs}	2,99
wR_{obs}	3,80
GOF	1,80

Tabelle 3.15: Atomlagen, Besetzungs- und isotrope Auslenkungsparameter in IrSn_{1,5}Te_{1,5}.

Atom	Wyck.	s.o.f	x	y	z	B _{iso}
Ir1	18c	1	0,167(1)	0,333(1)	0,085(1)	0,014(1)
Ir2	6c	1	0	0	0,248(1)	0,014(1)
Sn1	18f	1	0,002(1)	0,166(1)	0,338(1)	0,016(1)
Sn2	18f	1	0,269(1)	0,056(1)	0,056(1)	0,016(1)
Te1	18f	1	0,117(1)	0,385(1)	0,232(1)	0,017(1)
Te2	18f	1	0,180(1)	0,163(1)	0,165(1)	0,017(1)

3.4.3. Strukturbeschreibung von IrSn_{1,5}Ch_{1,5}

Alle untersuchten Iridium-Skutterudite können mit demselben Strukturmodell beschrieben werden. Sie enthalten 6 unterschiedliche Atomlagen, von denen jede Atomsorte zwei beansprucht. Bis auf eine der beiden Iridium-Lagen, welche sich auf einer dreizähligen Achse (6c) befindet, liegen alle anderen Atome auf allgemeinen Lagen (18f). Wie die binären Skutterudite kann die Struktur als ein dreidimensionales Netz aus eckenverknüpften [IrSn₃Ch₃]-Oktaedern beschrieben werden. Die Zinn- und Chalkogenatome sind jeweils tetraedrisch von zwei Iridium-Atome und zwei Anion-Atomen umgeben. Die Koordination

erfolgt so, dass nur heteroatomare Bindungen in den Vierringen vorkommen. Aufgrund der gemischten Anionenlagen wird die kubische Metrik der binären Skutterudite abgebaut. Allerdings bleibt die pseudokubische Zelle in der trigonalen Aufstellung weiterhin erhalten (Abbildung 3.9a). Diese kann schematisch als eine $2 \times 2 \times 2$ Zelle mit jeweils einem Iridium-Atom im Zentrum jeder Unterzelle, welches oktaedrisch von den Anionen umgeben wird, beschrieben werden. Aufgrund der Eckenverknüpfung gehört jedes Anion zu zwei Oktaedern. Die Oktaeder liegen schräg zueinander, so dass zwischen jeweils acht von ihnen ein Freiraum vorhanden ist. Bei den charakteristischen Vierringen handelt es sich um die kürzesten Atomabstände innerhalb dieser Freiräume (Abbildung 3.9c). Jedes Anion gehört einem Vierring an, welche sich propellerartig um ein Iridium-Atom anordnen. (Abbildung 3.9d). Rein schematisch können die Vierringe in zwei Gruppen unterteilt werden, wobei die in einer Gruppe stets parallel zueinander liegen. Die andere Gruppe enthält Ringe, die orthogonal zu denen der ersten Gruppe ausgerichtet sind (Abbildung 3.9b). Bei den binären Skutteruditen sind die Vierringe beider Gruppen identisch, und bestehen aus einem planaren Rechteck mit einem Paar kürzeren und einem Paar längeren Abstände. Bei den ternären Skutteruditen sind diese Gruppen nicht mehr identisch, sondern werden aus je einem der beiden Zinn- und Chalkogenlagen gebildet.

In Tabelle 3.17 sind die Atomabstände und einige ausgesuchte Winkel aus den Einkristalldaten aufgelistet und in Abbildung 3.10 sind die Koordinationspolyeder von den drei Verbindungen dargestellt. Beim Vergleich der Oktaeder fällt auf, dass diese bei den schweren Homologen weniger von einem idealen Oktaeder abweichen. Das liegt zum Teil daran, dass die Iridium-Chalkogen-Abstände zunehmend länger werden, wodurch sie sich den Iridium-Zinn-Abständen mehr angleichen. Die Iridium-Zinn-Abstände weisen innerhalb der Struktur bei allen drei Verbindungen relativ konstante Abstände auf, wobei sie beim Sulfid und beim Selenid ($d_{\text{Ir-Sn}}$: 2,54 - 2,57 Å) etwas kleiner ausfallen als beim Tellurid ($d_{\text{Ir-Sn}}$: 2,57 - 2,59 Å). Im Allgemeinen sind diese Abstände deutlich kleiner als die Summe der Kovalenzradien ($d_{\text{Ir-Sn}}$: 2,8 Å), und sind im unteren Abstandsbereich im Vergleich zu binären Iridium-Zinn-Verbindungen wie in IrSn, ($d_{\text{Ir-Sn}}$: 2,68 Å), IrSn₂ ($d_{\text{Ir-Sn}}$: 2,74 Å), Ir₃Sn₇ ($d_{\text{Ir-Sn}}$: 2,74 - 2,76 Å) oder Ir₅Sn₇ ($d_{\text{Ir-Sn}}$: 2,57 - 2,84 Å) anzusiedeln. Die kurzen Bindungen deuten darauf hin, dass zwischen den beiden Atomsorten wesentliche Wechselwirkungen vorzufinden sind.

Die Abstände zwischen Iridium und Chalkogenatom kann in zwei Gruppen aufgeteilt werden. Bei allen drei Homologen fallen die Abstände für das Ir2-Atom auf der 6c Lage etwas kürzer aus ($d_{\text{Ir2-S}}: 2,37 \text{ \AA}$), als für das Ir1-Atom auf der 18f Lage ($d_{\text{Ir1-S}}: 2,40 - 2,49 \text{ \AA}$). Ein ähnlicher Trend konnte auch beim Selenid ($d_{\text{Ir2-Se}}: 2,50 \text{ \AA}$, $d_{\text{Ir1-Se}}: 2,50 - 2,56 \text{ \AA}$) beobachtet werden. Bei der Tellur-Verbindung nimmt der Unterschied zwischen den Ir-Ch-Abständen ab ($d_{\text{Ir2-Te}}: 2,63 \text{ \AA}$, $d_{\text{Ir1-Te}}: 2,64 - 2,66 \text{ \AA}$), so dass im Ganzen symmetrischere Oktaeder gebildet werden. Die vorliegenden Ir-Ch-Abstände sind in allen drei Fällen wesentlich kürzer als die theoretischen Kovalenzradien ($d_{\text{Ir-S}}: 2,43 \text{ \AA}$, $d_{\text{Ir-Se}}: 2,61 \text{ \AA}$, $d_{\text{Ir-Te}}: 2,79 \text{ \AA}$), was auf eine starke Wechselwirkung zwischen diesen Atomsorten hindeutet. Die verfeinerten Werte weisen für das Ir2-Atom auf der 6c-Lage ähnliche Ir-Ch-Abstände wie in den orthorhombischen Iridiumdichalkogeniden auf. Diese liegen für IrS_2 zwischen $d_{\text{Ir-S}}: 2,31 - 2,41 \text{ \AA}$, für IrSe_2 zwischen $d_{\text{Ir-Se}}: 2,42 - 2,52 \text{ \AA}$ und für IrTe_2 zwischen $d_{\text{Ir-Te}}: 2,65 - 2,76 \text{ \AA}$. Das Ir1-Atom auf der 18f-Lage ist hingegen von zwei Ch1-Atomen und einem Ch2-Atom in jeweils unterschiedlichen Abständen umgeben (Abbildung 3.10). Diese Ir1-Ch1-Abstände kommen dadurch zustande, weil jeweils zwei Oktaeder mit Ir1 als Zentralatom über ein Ch1-Atom verbrückt sind. Das verbrückende Ch1-Atom sitzt nicht in der Mitte zwischen den beiden Ir1-Atomen, sondern ist zu einem der beiden ausgerichtet. Die längeren Ir1-Ch1-Abstände können damit erklärt werden, dass die Wechselwirkung der verbrückenden Chalkogenen zu den beiden Ir1-Atomen nicht gleichwertig sind, woraus ein Paar aus kürzeren und längeren Ir1-Ch1-Abständen resultiert. Dieser Trend ist besonders ausgeprägt bei der Schwefel-Verbindung, während bei den schweren Homologen die entsprechenden Chalkogenatome mehr in der Mitte zwischen den Ir1-Atomen liegen. Die Ausbildung von ähnlich langen Ir-Ch-Abständen bei den schwereren Homologen kann auf die zunehmend diffusere Elektronendichte der schweren Chalkogene zurückgeführt werden.

Die Zinn-Chalkogen-Bindungen weisen für alle drei Homologen jeweils vier unterschiedliche Abstände auf. Diese lassen sich paarweise wie bei den Ir1-Ch1-Ir1-Abständen in eine lange und in eine kurze Bindung unterteilen. Das spiegelt sich in den nicht quadratischen Vierringen wider. Die Sn-Ch-Abstände nehmen mit den schweren Homologen zu ($d_{\text{Sn-S}}: 2,53 - 2,76 \text{ \AA}$, $d_{\text{Sn-Se}}: 2,66 - 2,88 \text{ \AA}$, $d_{\text{Sn-Te}}: 2,87 - 3,06 \text{ \AA}$), und sind in allen Fällen länger als die Summe der Kovalenzradien ($d_{\text{Sn-S}}: 2,42 \text{ \AA}$, $d_{\text{Sn-Se}}: 2,59 \text{ \AA}$, $d_{\text{Sn-Te}}: 2,77 \text{ \AA}$). Die Abstände in $\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{1,5}$ sind ähnlich wie die in kubischem SnS_2 (Berndtit, $d_{\text{Sn-S}}: 2,55 \text{ \AA}$), in rhomboedrischem Sn_2S_3 (Ottemannit, $d_{\text{Sn-S}}: 2,49 - 2,76 \text{ \AA}$) oder wie in orthorhombischem SnS (Herzenbergit, $d_{\text{Sn-S}}:$

2,61 – 2,72 Å). Beim $\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$ sind die Werte ähnlich denen, die in rhomboedrischem SnSe_2 ($d_{\text{Sn-Se}}$: 2,68 Å) oder in orthorhombischem SnSe ($d_{\text{Sn-Se}}$: 2,72 – 2,81 Å) gefunden wurden. Beim Tellurid $\text{IrSn}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$ fallen die Abstände im Vergleich zum kubischen SnTe ($d_{\text{Sn-Te}}$: 3,16 Å) kürzer aus und gleichen jenen in PtSnTe .

Beim Vergleich der Bindungswinkel in der Reihe fällt auf, dass beim Tellurid die Winkel im Ir-Oktaeder im Allgemeinen näher bei den idealen Werten von 90° bzw. 180° liegen (Tabelle 3.16). Dadurch bildet sie im Vergleich zu den leichteren Homologen weniger verzerrte Oktaeder, was sich in einer höheren pseudokubischen Metrik widerspiegelt: entlang der (101)-Richtung in der rhomboedrischen Zelle (\equiv Frontalsicht auf die pseudokubische Zelle)

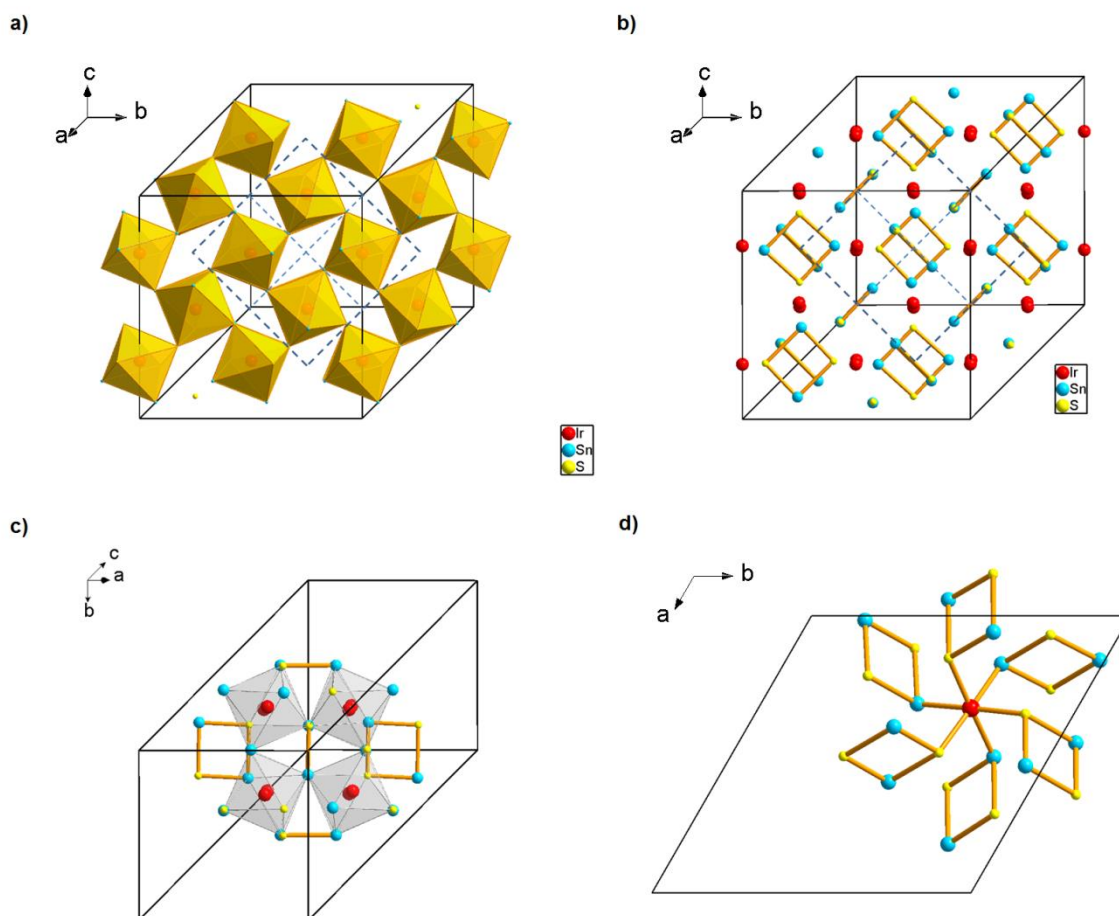


Abbildung 3.9: Elementarzelle von $\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{1,5}$; pseudokubische $2 \times 2 \times 2$ Zelle in gestrichelten Linien: a) Polyeder-Darstellung entlang der (101)-Richtung. b) Sicht auf die sperarierten, orthogonal zueinander stehenden Vierringen. c) Lage der Ringen in Abhängigkeit zu den Oktaedern entlang der $(1\bar{1}\bar{1})$ -Richtung. d) Oktaedrische Anordnung der Vierringe um das Übergangsmetall.

liegen bei der Tellur-Verbindung die Atome fast perfekt übereinander; bei der Schwefel-Verbindung liegen sie eher gestaffelt hintereinander vor. Die Ausbildung von symmetrischeren Oktaedern hat weiterhin einen Einfluss auf die Bindungswinkel in den resultierenden Vierringen. Wie in den binären Skutteruditen bleiben sie zwar planar, aber die Winkel weichen von 90° ab. Ausgehend von den binären Skutteruditen wäre anzunehmen, dass die Vierringe eher rechtwinklig ausfallen, wenn die Anionen ähnlichere Atomgrößen aufweisen. Dies konnte weder mit den Einkristalldaten noch mit den Pulverdaten bestätigt werden. Bei beiden Methoden lagen für die Schwefel-Verbindung die Innenwinkel der Vierringe am nächsten am rechten Winkel ($\angle_{\text{SnSSn}} \sim 92^\circ$), während bei den schweren Homologen diese leicht zunehmen ($\angle_{\text{SnSeSn}} \sim 93^\circ$, $\angle_{\text{SnTeSn}} \sim 95^\circ$). Bezüglich der lokalen Symmetrie um die Zinn-Atome bilden die leichteren Homologen die stärker verzerrten Tetraeder, welche sich in den Ir-Sn-Ch-Winkeln widerspiegeln. Diese vier unterschiedlichen Winkel je Tetraeder liegen bei der Schwefelverbindung zwischen $105,0^\circ$ - $114,6^\circ$, bei der Selenverbindung zwischen $105,8^\circ$ - $113,8^\circ$ und bei der Tellurverbindung zwischen $105,9^\circ$ - $110,9^\circ$.

Tabelle 3.16: Vergleich der Bindungswinkeln in $\text{IrSn}_{1,5}\text{Ch}_{1,5}$ (Einkristalldaten, Angaben in $^\circ$).

Winkel \angle	$\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{1,5}$	$\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$	$\text{IrSn}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$
<i>Ch1</i> -Ir1-Sn1	172,0(1)	173,4(1)	174,4(1)
<i>Ch1</i> -Ir1-Sn1	176,5(2)	177,5(1)	176,6(1)
<i>Ch2</i> -Ir1-Sn2	176,6(1)	177,0(1)	176,3(1)
<i>Ch1</i> -Ir1- <i>Ch1</i>	101,1(2)	99,2(1)	97,0(1)
<i>Ch1</i> -Ir1- <i>Ch2</i>	86,9(2)	85,9(1)	84,7(1)
<i>Ch2</i> -Ir1- <i>Ch1</i>	86,9(2)	85,2(1)	84,6(1)
Sn1-Ir1-Sn1	89,8(1)	90,4(1)	91,9(1)
Sn1-Ir1-Sn2	84,0(1)	85,9(1)	87,0(1)
Sn2-Ir1- Sn1	82,6(1)	84,2(1)	86,8(1)
<i>Ch2</i> -Ir2-Sn2	172,8(1)	174,6(1)	175,5(1)
<i>Ch2</i> -Ir2- <i>Ch2</i>	99,1(2)	97,7(1)	96,1(1)
Sn2-Ir2-Sn2	89,4(1)	90,8(1)	91,8(1)
Ir1-Sn1-Ir1	123,8(1)	125,8(1)	129,9(1)
<i>Ch2</i> -Sn1- <i>Ch2</i>	89,3(2)	87,2(1)	84,5(1)
Ir1-Sn2-Ir2	123,8(1)	126,5(1)	129,3(1)
<i>Ch1</i> -Sn2- <i>Ch1</i>	87,3(2)	86,2(1)	84,6(1)
Ir1- <i>Ch1</i> -Ir1	118,3(2)	119,9(1)	121,4(1)
Ir1- <i>Ch2</i> -Ir2	120,7(2)	120,5(1)	121,8(1)

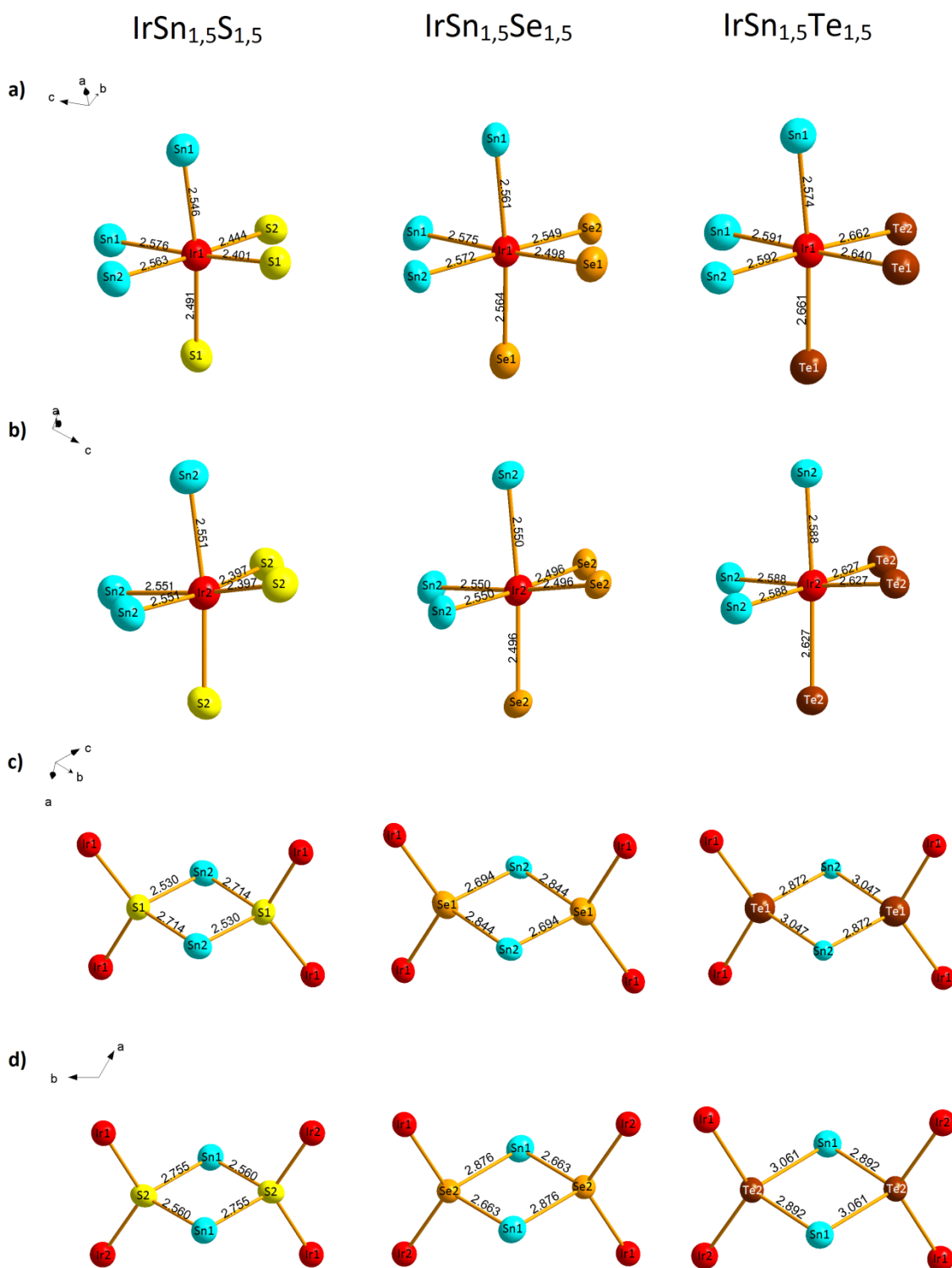


Abbildung 3.10: Koordinationssphäre in $\text{IrSn}_{1,5}\text{Ch}_{1,5}$. a) und b) Oktaederische Koordination von Ir1 (18f) und Ir2 (6c). c) und d) Tetraedrische Koordination der Chalkogen-Atome. Die zwei Ir-Atomen an Sn sind aus Übersichtsgründen in c) und d) nicht abgebildet.

Tabelle 3.17: Vergleich der Abstände in $\text{IrSn}_{1,5}\text{Ch}_{1,5}$ (Einkristalldaten, Angaben in Å).

Bindung d	$\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{1,5}$	$\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$	$\text{IrSn}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$
Ir1-Sn1	2,546(1)	2,561(2)	2,574(3)
Ir1-Sn1	2,576(1)	2,575(1)	2,591(2)
Ir1-Sn2	2,563(2)	2,572(1)	2,591(2)
Ir1-Ch1	2,401(5)	2,498(2)	2,640(4)
Ir1-Ch1	2,491(1)	2,564(4)	2,661(4)
Ir1-Ch2	2,444(6)	2,549(2)	2,662(2)
Ir2-Sn2	2,551(2)	2,550(2)	2,588(2)
Ir2-Ch2	2,397(6)	2,496(3)	2,627(2)
Ch1-Sn2	2,530(6)	2,694(3)	2,872(4)
Ch1-Sn2	2,714(5)	2,844(4)	3,047(3)
Ch2-Sn1	2,560(5)	2,663(3)	2,892(3)
Ch2-Sn1	2,755(6)	2,876(3)	3,061(2)

Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Ergebnissen

Im Folgenden werden die Ergebnisse aus den beiden Röntgenmethoden mit denen aus Dichtefunktionalberechnungen (PBE-Funktional im Programmpaket Crystal) verglichen. Die aufgelisteten Gitterparameter in Tabelle 3.18 zeigen, dass die Gitterkonstanten zwischen den Einkristall- und Pulverdaten ähnlich ausfallen und sich erst auf der zweiten Nachkommastelle unterscheiden. Die theoretischen Werte für die a - und c -Achse liegen im Vergleich zu den Pulverdaten um maximal 0,3% größer und weisen nur eine leichte Überschätzung auf, die bei GGA-Funktionalen geläufig sind. Die Volumen liegen aufgrund der Fehlerfortpflanzung um ~ 5% höher, woraus die um ~ 4% kleineren Dichten resultieren. In Anhang sind die

Tabelle 3.18: Vergleich der experimentellen und berechneten Gitterkonstanten für $\text{IrSn}_{1,5}\text{Ch}_{1,5}$.

	$\text{IrSn}_{1,5}\text{Ch}_{1,5}$	Einkristall	Pulver	DFT-PBE
$a / \text{\AA}$	$\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{1,5}$	12,315(1)	12,309(1)	12,456
$c / \text{\AA}$		15,078(1)	15,101(1)	15,276
$V / \text{\AA}^3$		1980,3(1)	1981,5(1)	2052,6
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$		8,420	8,414	8,123
$a / \text{\AA}$	$\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$	12,656(1)	12,661(1)	12,840
$c / \text{\AA}$		15,504(1)	15,535(1)	15,750
$V / \text{\AA}^3$		2150,7(1)	2156,8(1)	2248,8
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$		9,056	9,031	8,661
$a / \text{\AA}$	$\text{IrSn}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$	13,152(1)	13,190(1)	13,371
$c / \text{\AA}$		16,128(1)	16,174(1)	16,397
$V / \text{\AA}^3$		2416,0(2)	2436,71(1)	2538,77
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$		9,263	9,187	8,817

Bindungsabstände aus den jeweiligen Methoden aufgelistet und zeigen für die beiden experimentellen Methoden ähnliche Abstände, die sich meistens innerhalb der Standardabweichung unterscheiden. Nur für $\text{IrSn}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$ erhält man aus Pulverdaten im Vergleich zum Einkristall ein symmetrischeres Ir1-Oktaeder mit ähnlich langen Ir1-Sn1- und Ir1-Ch1-Bindungen. Die theoretischen Daten deuten wie die Einkristalldaten auf einen Ir1-Oktaeder mit unterschiedlichen Bindungslängen zu den Zinn- bzw. Chalkogen-Atomen hin. Im Allgemeinen resultierten aus den theoretischen Berechnungen ähnliche Bindungsabstände, wobei diese meistens um 1-3% größer ausfallen. Mit allen drei Methoden ist zu beobachten, dass die schwereren Homologen gleichmäßigere Ir-Oktaeder bilden, die zu einer ausgeprägteren pseudokubischen Metrik führen. Die Folge daraus ist, dass die resultierenden Vierringe in der Reihe von Schwefel zu Tellur zunehmend vom rechten Winkel abweichen. Die experimentellen und theoretischen Werte unterscheiden sich darin, welchen der beiden kristallographisch unterschiedlichen Vierringe die größeren bzw. kleineren Winkel $\angle_{\text{Ch-Sn-Ch}}$ vorweist. In Tabelle 3.19 sind die relevanten Bindungswinkel für die Reihe aus den drei Methoden aufgelistet, und in Abbildung 3.11 sind diese graphisch dargestellt.

Tabelle 3.19: Winkel an den Vierringen in $\text{IrSn}_{1,5}\text{Ch}_{1,5}$ (Angaben in $^\circ$).

Winkel \angle	$\text{IrSn}_{1,5}\text{Ch}_{1,5}$	Einkristall	Pulver	DFT-PBE
Ch2-Sn1-Ch2	S	89,3(2)	89,0(11)	88,69
	Se	87,2(1)	86,6(5)	86,71
	Te	84,5(1)	84,6(4)	84,79
Ch1-Sn2-Ch1	S	87,3(2)	88,1(9)	88,81
	Se	86,2(1)	86,4(5)	86,95
	Te	84,6(1)	85,2(3)	84,55

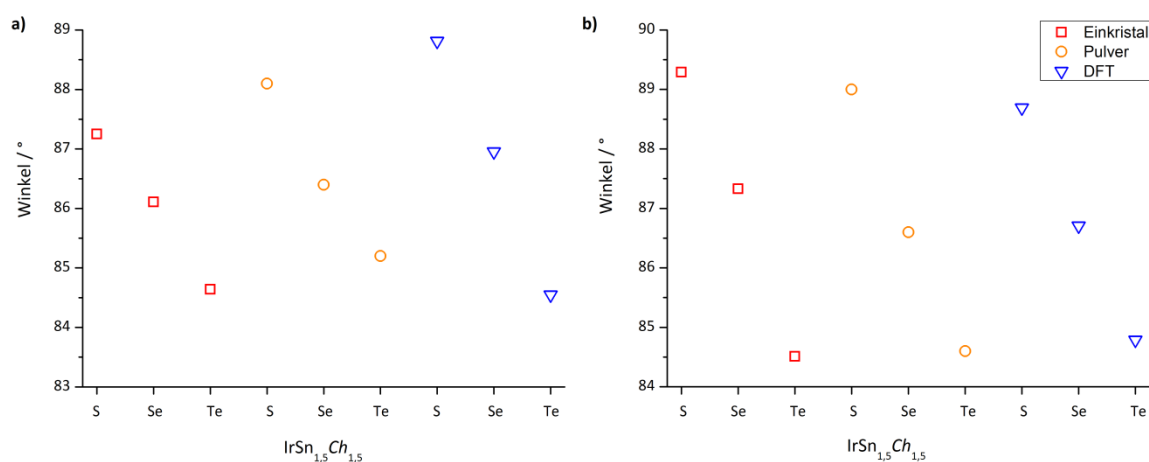


Abbildung 3.11: Verlauf der Innenwinkel an den $[\text{Sn}_2\text{Ch}_2]$ -Ringen. a) $\angle_{\text{Ch2-Sn1-Ch2}}$ b) $\angle_{\text{Ch1-Sn2-Ch1}}$.

An dieser Stelle werden die vom Autor bereits publizierten Kristalldaten^[84] von IrSn_{1,5}Se_{1,5} aufgelistet, und kurz mit den vorangegangenen Daten verglichen. Bei der publizierten Struktur wurde der Einkristall ebenfalls mit den gleichen Vierlingsmatrizen als ein meroedrischer Vierling in der Raumgruppe $R\bar{3}$ gelöst. Der einzige Unterschied liegt in der flächenbasierten Absorptionskorrektur und den besseren Gütefaktoren. Die verfeinerten Gitterparameter sind nahezu gleich und unterscheiden bei der *a*- und *c*-Achse in der dritten Nachkommastelle. Die Unterschiede bei den Bindungsabständen liegen abgesehen von den beiden langen Se-Sn-Bindungen in den [Sn₂Se₂]-Vierringen alle unterhalb von 0,01 Å. In der publizierten Lösung fallen diese mit $d_{\text{Se1-Sn2}} = 2,866$ Å um 0,022 Å länger und $d_{\text{Se2-Sn1}} = 2,868$ Å um 0,008 Å kürzer aus, wodurch qualitativ gleichmäßigere Vierringe entstehen. Auch bei den Bindungswinkeln sind die Unterschiede gering und liegen unterhalb von 0,3° im direkten Vergleich. Somit gelten für die publizierte Struktur dieselben Trends, die bereits besprochen

Tabelle 3.20: Kristallographische Daten der publizierten IrSn_{1,5}Se_{1,5}-Lösung.

Summenformel	IrSn _{1,5} Se _{1,5}
Molare Masse	488,7
Theoretische Dichte ρ / g·cm ⁻³	9,054
Raumgruppe, Z	$R\bar{3}$ (148), 24
<i>a</i> / Å	12,656(1)
<i>c</i> / Å	15,507(1)
<i>V</i> / Å ³	2151,2(1)
Diffraktometer	Rigaku Supernova
Strahlung	MoK α , $\lambda=0,71073$ Å
Absorptionskorrektur	sphärisch, CrysAlisPro ^[??]
Absorptionskoeffizienten $\mu(\text{Mo})$ /mm ⁻¹	62,398
θ -range	3,22 < θ < 37,49
<i>hkl</i> -range	-21 < <i>h</i> < 21 -21 < <i>k</i> < 21 -25 < <i>l</i> < 25
Anzahl der verfeinerten Reflexe	7201
Davon unabhängige Reflexe	6151
<i>R</i> _{int}	3,67
Anzahl der verfeinerten Parameter	53
Strukturlösung, Verfeinerung	SuperFlip, Jana2006
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> >3 σ , alle Reflexe)	2,95
w <i>R</i> ₂ (<i>I</i> >3 σ , alle Reflexe)	9,25
Goodness of fit	1,44
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$ / eÅ ⁻³	-1,33, 2,12
Zwillingsanteil	30,0(3) : 23,6(2) : 22,7(2) : 23,7(2)

sind. Die Entscheidung diese trotz der besseren Gütefaktoren im Vergleich der Reihe $Ch = S, Se, Te$ nicht zu verwenden, liegt alleine an der erfolglosen, allgemeinen Anwendbarkeit von flächenbasierten Absorptionskorrekturen bei den Ir-Sn-Skutteruditen. Vieles deutet daraufhin, dass die Probleme bei der Einkristalllösung wesentlich durch die Absorptionskorrektur beeinflusst werden, welche sich in erste Linie auf schlechtere Gütefaktoren, aber weniger auf das Strukturmodell niederschlagen. Aus Vollständigkeitsgründen sind in Tabelle 3.20 die kristallographischen Daten und in Tabelle 3.21 die Lage-, Besetzungs- und isotropen Auslenkungsparameter aufgelistet.

Tabelle 3.21: Atomlagen, Besetzungs- und isotrope Auslenkungsparameter in $IrSn_{1,5}Se_{1,5}$.

Atom	Lage	s.o.f.	x	y	z	B_{iso}
Ir1	18f	1	0,333(1)	0,167(1)	0,411(1)	0,018(1)
Ir2	6c	1	0	0	0,255(1)	0,018(1)
Sn1	18f	1	0,457(1)	0,061(1)	0,394(1)	0,022(1)
Sn2	18f	1	0,160(1)	0,990(1)	0,339(1)	0,020(1)
Se1	18f	1	0,067(1)	0,784(1)	0,433(1)	0,023(1)
Se2	18f	1	0,649(1)	0,153(1)	0,499(1)	0,016(1)

3.5. Bandstrukturen von $IrSn_{1,5}Ch_{1,5}$

Die drei synthetisierten Chalkogenide zeichnen sich bezüglich ihrer Bandstrukturen in Analogie zu den Bindungsverhalten durch ähnliche elektronische Merkmale aus. Bei allen drei Verbindungen handelt es sich um Halbleiter. Sie weisen entsprechende Bandlücken von etwa 0,4 eV bis 0,7 eV auf. Unter den drei Chalkogeniden besitzt das Selenid die kleinste Bandlücke, gefolgt vom Tellurid (0,6 eV) und dem Sulfid. Im direkten Vergleich unterscheiden sich die drei Chalkogenide nicht wesentlich bezüglich ihrer Bindungscharakteristika, was sich in den Zustandsdichten (density of states, DOS) widerspiegelt (Abbildung 3.12). Die fatbands der Anionlagen bei den Ir-Sn-Skutteruditen sind im Anhang aufgeführt.

Die Valenzorbitale tragen in allen drei Fällen ähnlich zu den Valenz- bzw. Leitungsbändern bei. Die kristallographisch unterschiedlichen Lagen unterscheiden sich nur quantitativ in der Höhe der Zustandsdichte, aber nicht bezüglich ihrer energetischen Lage. Deswegen wurden bei den projizierten Zustandsdichten (projected density of states, p-DOS) die Beiträge zu den jeweiligen Valenzorbitalen über die gleichen Atomsorten summiert. In Abbildung 3.13 sind

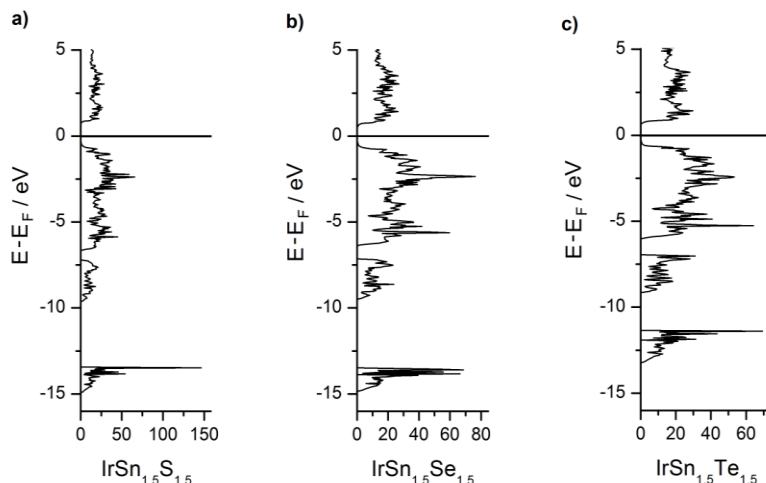


Abbildung 3.12: DOS für a) $\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{1,5}$, b) $\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$ und c) $\text{IrSn}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$

die p-DOS von $\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{1,5}$ stellvertretend für die beiden anderen Verbindungen aufgeführt. Die höchsten besetzten Bänder direkt unterhalb der Fermi-Energie werden von den $5d$ -Orbitalen von Ir zusammen mit den np -Orbitalen des Chalkogens und den $5p$ -Orbitalen des Sn gebildet. Aus den fat-Bands ist zu erkennen, dass zu den beiden höchsten Valenzbändern im Wesentlichen nur die np -Orbitale und die $5d_{z^2}$ -Orbitale von Iridium beitragen. Bei den p -Orbitalen der Chalkogenatome liegen die jeweiligen p_x - bzw. p_y -Orbitale energetisch stets höher als die p_z -Orbitale und weisen für die beiden kristallographisch unterschiedlichen Chalkogenlagen eine invertierte Abfolge. Die größten bindenden Beiträge von den Sn-Atomen werden von den $5s$ -Orbitalen bei etwa -5 bis -9 eV gebildet. Die $5p$ -Orbitale des Zinns tragen zu den höchsten Valenzbändern bei, weisen im Vergleich zu den Ir- und Chalkogenatomen aber einen betragsmäßig kleineren Anteil auf. Die energetisch niedrigsten Leitungsbänder werden vor allem von den antibindenden $5s^*$ - und $5p^*$ -Orbitalanteilen der

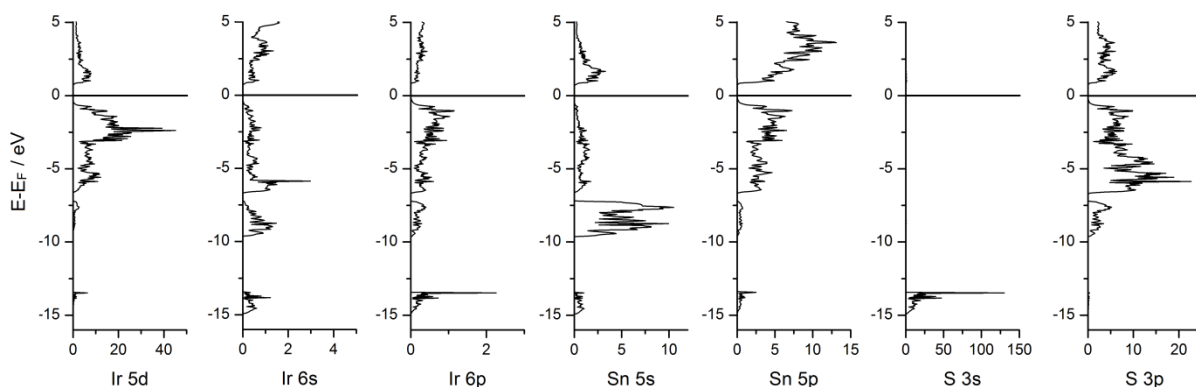


Abbildung 3.13: Projizierte DOS der Valenzorbitale in $\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{1,5}$, als summierte Zustandsdichte über die gleichen Atomsorten.

Sn-Atome zusammen mit den antibindenden np^* -Orbitalen der Chalkogenatome und den antibindenden $5d^*$ -Orbitale der Ir-Atome gebildet. Die bindenden und antibindenden Beiträge von Zinn spiegeln die Isomerieverschiebung aus den ^{119}Sn -Mößbauermessungen (Seite 61) wider und deuten auf neutrale Sn-Atome mit partiell besetzten $5s$ - und $5p$ -Orbitalen hin.

3.6. Untersuchungen auf Mischbarkeit

3.6.1. Darstellung von quaternären Mischkristallen

Für diese Untersuchung wurden Mischkristalle des Typs $\text{IrSn}_{1,5}\text{Ch}'_{1,5-x}\text{Ch}''_x$ mit einem Substitutionsgrad von $x = 0,25$ synthetisiert. In Anhang sind die Gitterkonstanten der quaternären Mischkristalle aufgelistet. Aus den entsprechenden Verläufen (Abbildung 3.14) ist zu erkennen, dass eine vollständige Mischbarkeit zwischen den Sulfiden und den Seleniden und zwischen den Seleniden und den Telluriden vorherrscht. Des Weiteren zeigen

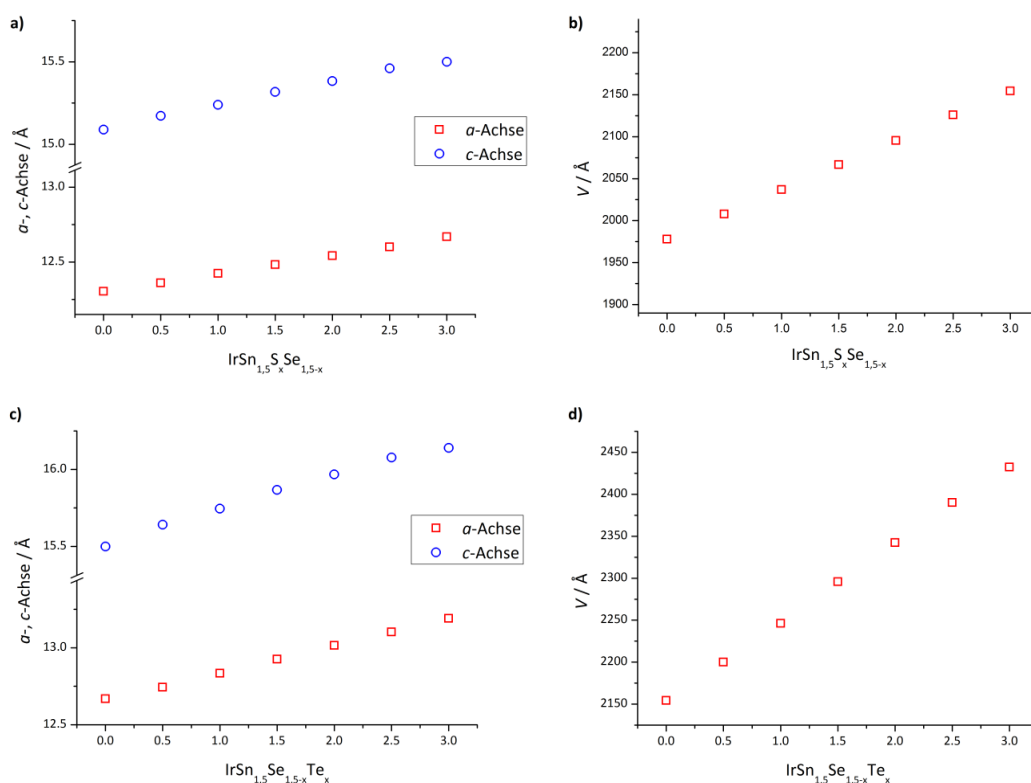


Abbildung 3.14: Verlauf der Gitterkonstanten der quaternären Mischkristalle. Oben: Schwefel-Selen-Reihe a) Verlauf der a - und c -Achse. b) Volumen. Unten Selen-Tellur-Reihe. c) Verlauf der a - und c -Achse. d) Volumen. 10-facher Standardabweichung sind kleiner als die sichtbaren Datenpunkte.

die Gitterparameter einen linearen Verlauf auf, was auf ein Vergard'sches Verhalten hindeutet. Das spiegelt sich ebenfalls an den a/c -Verhältnissen, welches für die Reihe nahezu konstant bleibt. Es konnte keine Mischbarkeit zwischen den Sulfiden und Telluriden gefunden werden. Bei den entsprechenden Mischkristallen lagen nach der Reaktionszeit die beiden ternären Phasen nebeneinander vor. Es wurden keine Hinweise gefunden, dass dort eine feste Lösung gebildet wurde. Aufgrund der relativen chemischen Ähnlichkeit der Chalkogene und der theoretischen Berechnung ist anzunehmen, dass sich die jeweiligen Atomsorten in den drei Verbindungen in gleichen Oxidationsstufen befinden. Da die Konnektivität in allen drei Fällen gleich bleibt, ist zu vermuten, dass die unterschiedlichen Bindungslängen bzw. Bindungswinkel für die Inkompatibilität zwischen Schwefel- und Tellur-Atomen in den quaternären Skutteruditen verantwortlich sind. In Abbildung 3.15 und Abbildung 3.16 sind die Pulverdiffraktogramme der Mischreihe dargestellt. Für diesem 2θ -Bereich sind die nicht überlagerten Netzebenen (202) und (404) mit Pfeilen markiert. Auf allen anderen Positionen fallen mehrere Netzebenen aufgrund der pseudokubischen Metrik zusammen. Die Vergrößerung der Zellkonstanten lässt sich gut anhand der Verschiebung des (202)-Reflexes zu niedrigeren 2θ -Werten beobachten.

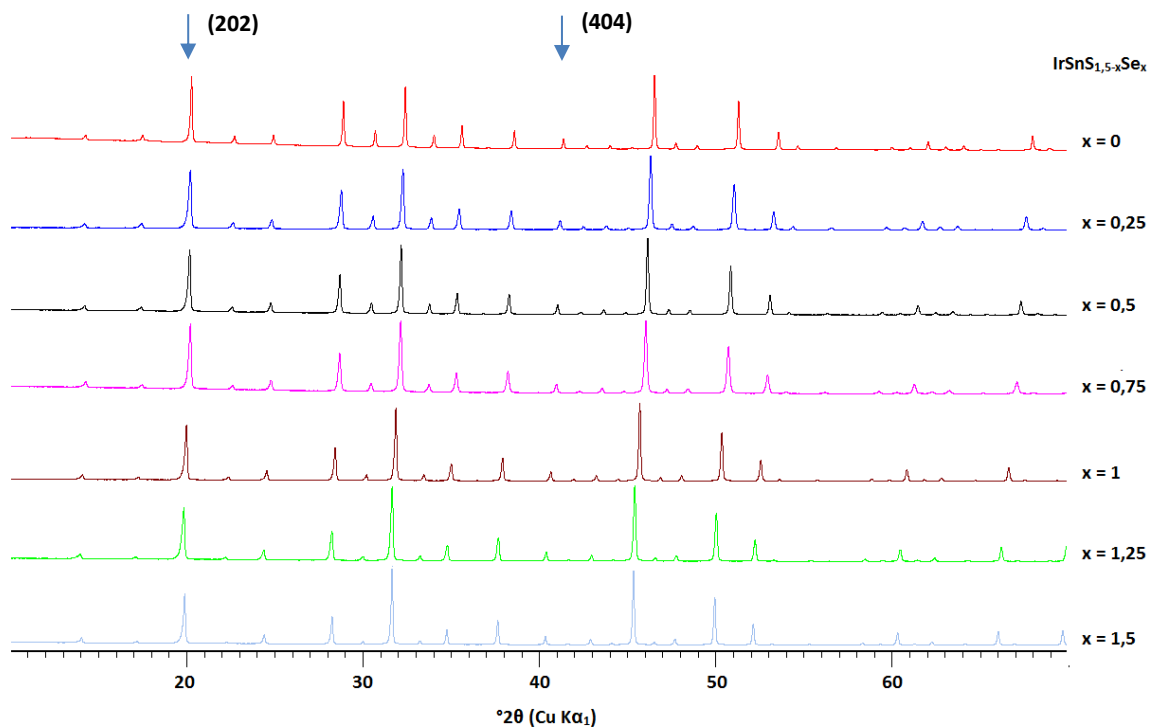


Abbildung 3.15: Pulverdiffraktogramme von $\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{1,5-x}\text{Se}_x$.

Pfeile markieren alle nicht überlagerte Reflexorte.

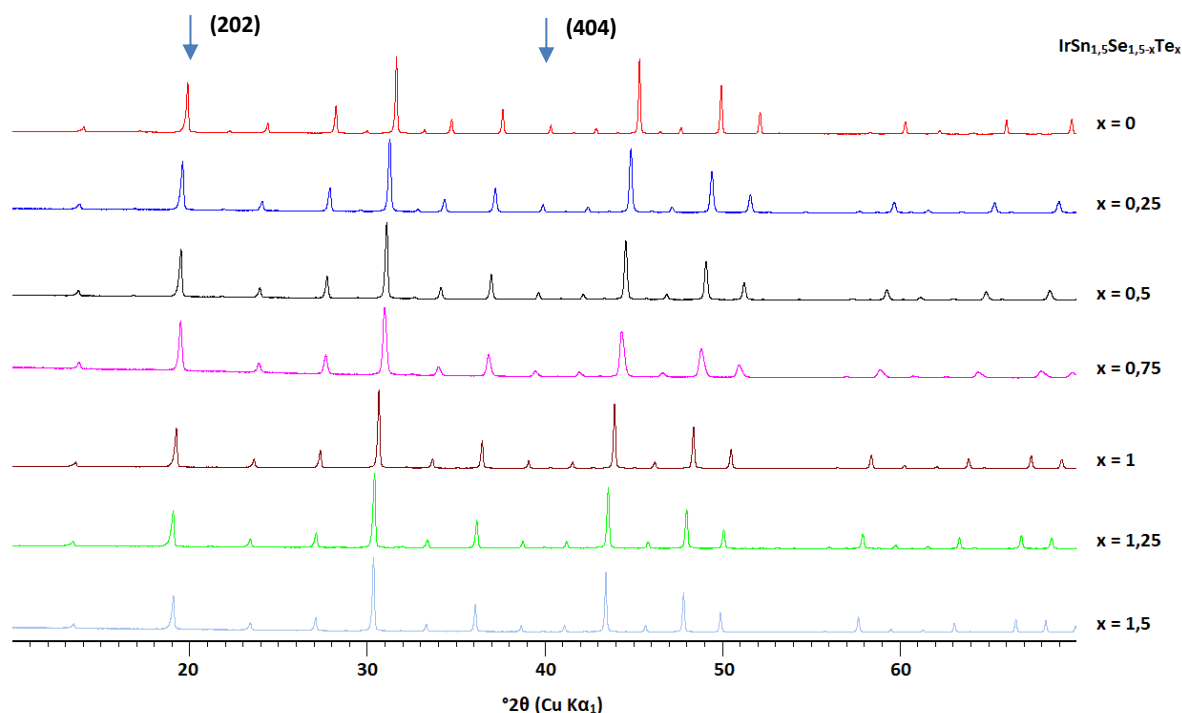


Abbildung 3.16: Pulverdiffraktogramme von $\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5-x}\text{Te}_x$.

Pfeile markieren alle nicht überlagerte Reflexorte.

3.6.2. Darstellung von quinären Mischkristallen

Ausgehend von den quaternären Verbindungen wurde versucht, quinäre Skutterudite zu synthetisieren. Durch die gesammelten Erfahrungen wurde vermutet, dass Verbindungen des Typ $\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{x/2}\text{Se}_{1,5-x}\text{Te}_{x/2}$ am wahrscheinlichsten zu realisieren sind, da Sulfide keinerlei Mischbarkeiten mit den Telluride aufzeigen, aber vollständig mit den Seleniden mischbar sind. Die quinäre Mischreihe soll aufzeigen, inwiefern hier die Selen-Atome als ein Stabilisator verwendet werden können, um die Mischbarkeit zwischen Schwefel und Tellur zu ermöglichen. Des Weiteren war von Interesse, welche Effekte diese Substitution auf die thermoelektrischen Eigenschaften ausüben. Bei der Untersuchung wurden für die Mischreihe Substitutionen in Schrittgrößen von $x = 0,0625$ durchgeführt. Die meisten quinären Verbindungen lassen sich nicht auf Anhieb synthetisieren, sondern erfordern mehrere Temperzyklen, bevor sie auf Pulverdiffraktogrammen homogen erscheinen.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Mischreihe $\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{x/2}\text{Se}_{1,5-x}\text{Te}_{x/2}$ prinzipiell möglich, aber nicht vollständig realisierbar ist. Bei einem Substitutionsanteil von $x > 0,3125$ erfolgte keine

vollständigen Umsetzung, so dass die quaternären Sulfide und Telluride bei höheren Substitutionsgraden nebeneinander vorliegen. Es erscheint, als fungieren die Selen-Atome innerhalb der festen Lösung als ein „Stabilisator“, welche die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse zwischen zu den Schwefel- bzw. Tellur-Atome ausbalancieren. Für $x > 0,3125$ nimmt der Selen-Anteil einen kritischen, maximalen Wert an, so dass nicht mehr Schwefel- und Tellur-Atome gleichzeitig stabilisiert werden können. In Abbildung 3.18 sind die Pulverdiffraktogramme der Mischreihe abgebildet und zeigen, dass die Mischreihe bis zu $\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{0,3125}\text{Se}_{0,875}\text{Te}_{0,3125}$ phasenrein vorliegen. Bei dieser Stöchiometrie konnten sehr schwache Reflexe beobachtet werden, die weder zum Strukturmodell gehören noch als Überstrukturreflexe gedeutet werden können. Das c/a -Verhältnis bei den quinären Proben bleibt wie bei den quaternären Mischungsproben nahezu konstant und zeigt, dass die Substitution nur mit einer isotropen Zunahme der Gitterparameter verbunden ist. In Anhang sind die Gitterparameter der quinären Mischkristalle aufgelistet und in Abbildung 3.17 die dazugehörigen Verläufe abgebildet. Die Gitterkonstanten nehmen in der Reihe leicht zu, und liegen zwischen denen von $\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$ und $\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,25}\text{Te}_{0,25}$. Wie bei der Untersuchung zu der Mischreihe $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ (Seite 109) deutet der Verlauf darauf hin, gegen einen maximalen Wert zu konvergieren.

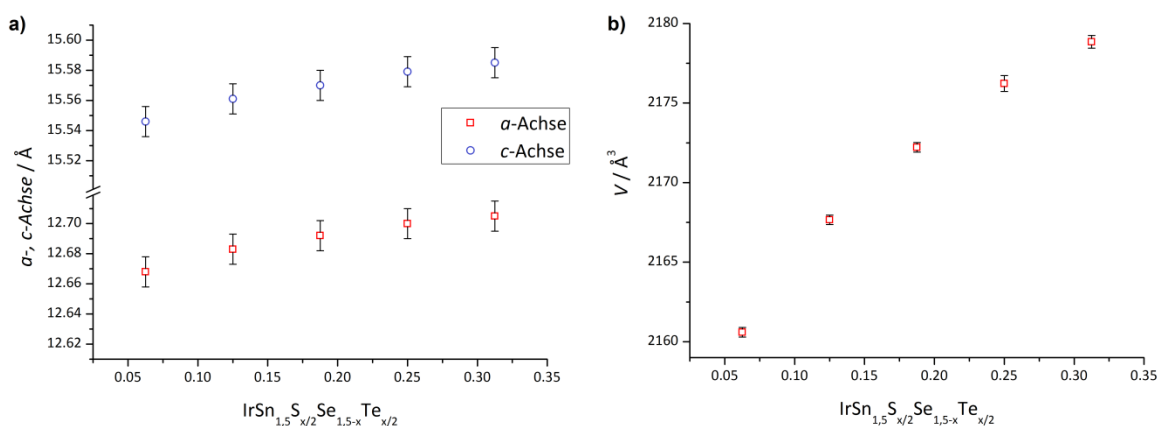


Abbildung 3.17 Verlauf der Gitterkonstanten der quinären Mischkristalle. a) Verlauf der a - und c -Achse. b) Volumen. Fehlerbalken in 10x Standardabweichung.

Es sei erwähnt, dass die Genauigkeit der Angaben aufgrund der Schrittgröße der Substitution von $x = 0,0625$ (ca. 1,5% der gesamten Zusammensetzung), stark von der Präparationsmethode abhängt. Eine Direktsynthese aus den Elementen erscheint besonders kritisch: Für 250 mg $\text{IrSn}_{1,5}\text{SeS}_{0,25}\text{Te}_{0,25}$ werden z.B. 98 mg Iridium, 91 mg Zinn, ca. 4 mg

Schwefel, 40 mg Selen und 16 mg Tellur benötigt. Der Massenunterschied an Schwefel zu der gleichen Menge an $\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{0,1875}\text{Se}_{1,125}\text{Te}_{0,1875}$ beträgt 1 mg. Aus diesem Grund wurde auf Direktsynthesen verzichtet, und stattdessen die quaternären Verbindungen paarweise als Edukte verwendet (jeweils $\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5-x}\text{S}_x + \text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5-x}\text{Te}_x$ in 1:1-Verhältnis). Allerdings setzt sich damit die nicht absolute Genauigkeit der Stöchiometrie als Folgefehler fort.

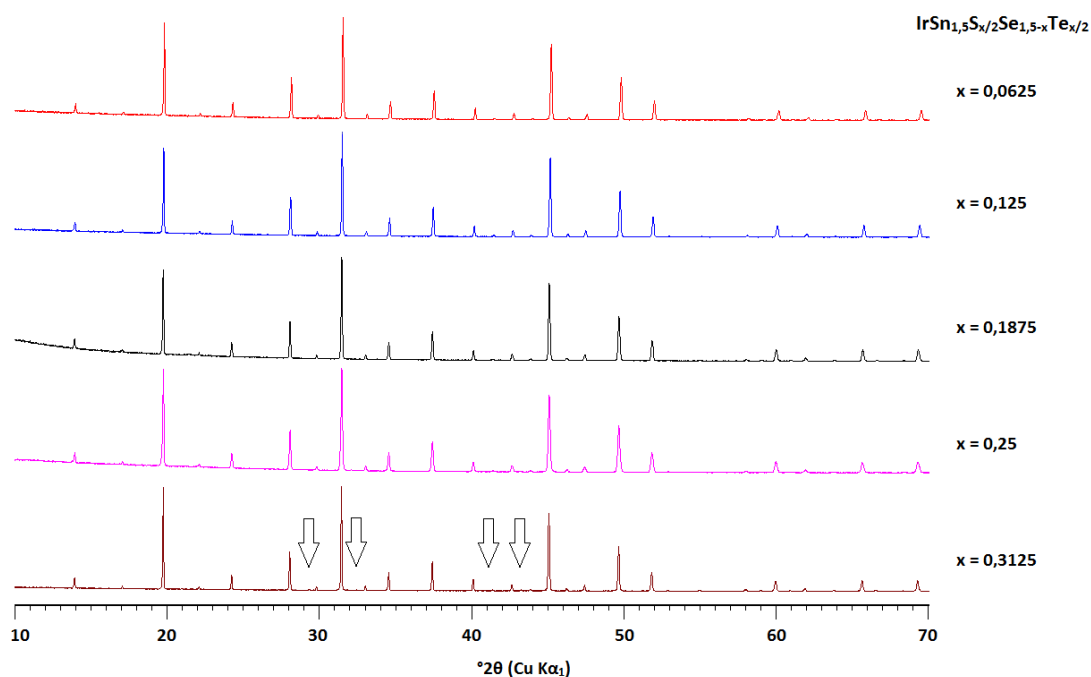


Abbildung 3.18: Pulverdiffraktogramme von $\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{x/2}\text{Se}_{1,5-x}\text{Te}_{x/2}$. Für $x = 0,3125$ sind nicht die indizierbaren Reflexe mit Pfeilen markiert.

3.7. Gruppen-Untergruppen-Beziehungen

Ausgehend von den binären Skutteruditen lässt sich die Struktur der ternären Vertreter durch den Abbau an Symmetrieelementen herleiten. In Form eines Bärnighausen-Stammbaums kann diese Verwandtschaft und die dazugehörige Gruppen-Untergruppen-Beziehung dargestellt werden.^[87, 88] Ausgehend von der kubischen Perowskit-Struktur ($Im\bar{3}, 204$) erfolgt im ersten Schritt der Symmetrierniedrigung ein klassengleicher Übergang mit Index 2 und damit die Aufhebung der Innenzentrierung. Die Anionen spalten sich in zwei unabhängige Lagen auf, die jeweils von einem Tetrel und einem Chalkogen besetzt werden. Es resultiert eine primitive Zentrierung in der Raumgruppe $Pm\bar{3}$. Interessanterweise wurde diese

Raumgruppe von Wold *et al.* verwendet, um die Struktur von $\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{1,5}$ unter Vernachlässigung der schwachen Überreflexe und unter der Annahme von homoatomare $[\text{Sn}_4]$ - bzw. $[\text{Ch}_4]$ -Vierringen zu beschreiben. In den zweiten Schritten entfällt mit einem translationsgleichen Übergang der Index 4 die Spiegelebene und die zweizählige Drehachse senkrecht zu den Seitenflächen der ursprünglichen, kubischen Zelle. Alle drei Atomlagen spalten auf, und nehmen bis auf ein Iridium-Atom allgemeine Lagen ein. In Abbildung 3.19 ist der Bärnighausen-Stammbaum abgebildet.

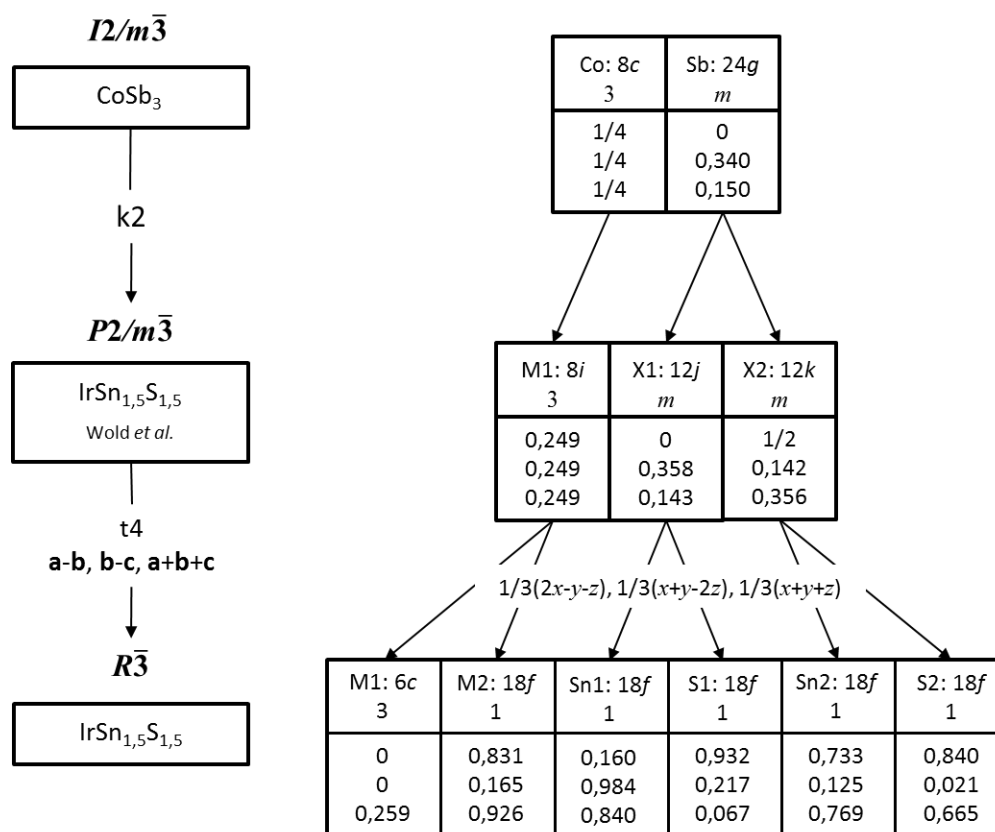


Abbildung 3.19: Gruppen-Untergruppen-Beziehung zwischen den binären Skutteruditen CoSb_3 zu ternären, anionsubstituierten Varianten ($\text{IrSn}_{1,5}\text{Ch}_{1,5}$).

3.8. Kalorimetrische Untersuchungen

Mittels der Differentialthermoanalyse (DTA) wurden die ternären Verbindungen von Raumtemperatur bis 1000°C gemessen, um eine Aussage bezüglich ihrer thermischen Beständigkeit zu treffen. In allen drei Verbindungen konnten keine Signale beobachtet werden. Sie bleiben über den gesamten Temperaturbereich thermisch stabil. Weiterhin kann

für keine der drei Chalkogenide eine Angabe über die Schmelztemperatur gemacht werden, da sie jeweils über 1000°C liegt. Die Verbindungen weisen somit neben der chemischen Inertheit auch eine hohe thermische Beständigkeit auf, was für thermoelektrische Anwendungen von Vorteil ist.

3.9. Thermoelektrische Untersuchungen

Aus physikalischer Sicht war es von Interesse festzustellen welchen Einfluss die Substitutionen an den quinären Verbindungen auf die thermoelektrischen Eigenschaften ausüben. Tremel *et al.* untersuchten ähnlich die Auswirkungen der Anionsubstitution am tetragonalen Stannit $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_{4-x}\text{Se}_x$. Die untersuchte Mischreihe ist vollständig miteinander mischbar und zeigt ein Vegard'sches Verhalten bezüglich der Gitterparameter auf. Somit lassen die eventuell erwünschten physikalischen Eigenschaften durch die Variation der Stöchiometrie einstellen. Sie konnten zeigen, dass durch eine 50% Substitution von Schwefel mit Selen-Atomen die thermische Leitfähigkeit um 42% abnimmt.^[89, 90] Im Vergleich zu den Stanniten können sowohl Schwefel, Selen und Tellur in dem Skutterudit eingebaut werden. Außerdem kommt hinzu, dass durch die gleichmäßige Substitution von Selen die Gitterkonstanten der resultierenden quinären Verbindungen $\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{x/2}\text{Se}_{1,5-x}\text{Te}_{x/2}$ nahezu konstant bleiben. Die resultierenden experimentellen Unterschiede können insofern alleine auf die zusätzliche Unordnung innerhalb der Struktur zurückgeführt werden.

Die ursprüngliche Planung war die Messung der drei ternären Skutterudite und einige der quinären Verbindungen. Die Kenntnisse über die thermoelektrischen Gütefaktoren in der ternären Reihe sind wichtig, um bei den quinären Verbindungen festzustellen, ob die zusätzliche Unordnung durch die drei Chalkogenen oder ob der Einbau von den Tellur-Atomen alleine zu niedrigeren thermischen Leitfähigkeit führt. Leider sind während der Kooperation viele Probleme aufgetreten, was letztendlich dazu führte, dass die Messung nicht vollständig durchgeführt wurde. Verwertbare Daten konnten nur für $\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$ und $\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,25}\text{S}_{0,125}\text{Te}_{0,125}$ erhalten werden. Bei den Verbindungen $\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{1,5}$, $\text{IrSn}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$, $\text{IrSn}_{1,5}\text{SeS}_{0,25}\text{Te}_{0,25}$ traten beim Kooperationspartner nach dem Spark Plasma Sintern im Gegensatz zu vorherigen Ir-Skutteruditen Probleme beim Schneiden der Presslinge auf. Die Ursachen konnte nicht befriedigend erklärt werden. Der Autor der vorliegenden Arbeit hatte darauf keinen Einfluss, da alle Proben auf identische Art synthetisiert wurden und derselben

Substitutionsreihe angehören. So konnten bisher große Mengen an Proben nicht gemessen werden. Aufgrund der langwierigen Wartezeit und der Schwierigkeiten der Messungen beim Kooperationspartner können zum Ende der Promotionszeit nur exemplarisch für einige Proben Ergebnisse präsentiert werden. Im Folgenden werden diese von den beiden gemessenen Proben gezeigt und besprochen. Es sei erwähnt, dass viele Deutungen aufgrund der geringen Datenmenge nicht möglich sind, und Vergleiche mit ähnlichen Verbindungen in der Literatur nur als eine grobe Näherung erachtet werden müssen. Das liegt daran, dass die Genauigkeit des thermoelektrischen Gütefaktors zT von verschiedenen Werten (Seebeck-Koeffizienten S , spezifischer Widerstand ρ , spezifische Wärmekapazität C_p , thermische Temperaturleitfähigkeit D) abhängen, die jeder für sich mit einer Ungenauigkeit von 5-20% ausfallen, so dass die Genauigkeit von zT durch Fehlerfortsetzung bei 50% liegen kann.^[91]

$$\frac{\Delta z}{z} = 2 \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta \rho}{\rho} + \frac{\Delta C_p}{C_p} + \frac{\Delta D}{D} \quad (3.1)$$

In Abbildung 3.20 sind die gemessenen Seebeck-Koeffizienten, spezifischen Widerstände und die Wärmeleitfähigkeit für $\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$ und $\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,25}\text{S}_{0,125}\text{Te}_{0,125}$ abgebildet. Im direkten Vergleich liegen diese für die beiden Verbindungen relativ nahe beieinander, wobei die substituierte, quinäre Verbindung bis ca. 600°C die höheren Seebeck-Koeffizienten und über den gesamten Messbereich einen niedrigeren spezifischen Widerstand aufweist. Beides begünstigt den Power Faktor ($= S^2/\rho$), so dass bei 500°C dieser um ca. 50% höher ausfällt. Es ist unklar, wieso die Seebeck-Koeffizienten und die spezifischen Widerstände der ternären Verbindung beim Abkühlvorgang sich teilweise stark vom Heizvorgang unterscheiden. Eine strukturelle Veränderung konnte nachträglich durch Röntgenpulverdiffraktometrie nicht festgestellt werden. Durch die Substitution nimmt des Weiteren die Wärmeleitfähigkeit bei $\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{1,25}\text{S}_{0,125}\text{Te}_{0,125}$ ab, was sich letztlich an den höheren zT -Werten äußert (Abbildung 3.21). In beiden Fällen nehmen die zT -Werte innerhalb des Messbereichs stetig zu, so dass keine Aussage darüber getroffen werden kann, bei welchen Temperaturen sie maximal werden. Für 700°C liegt der zT -Wert für $\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$ bei 0,157 und für $\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,25}\text{S}_{0,125}\text{Te}_{0,125}$ bei 0,201, und nimmt somit um ca. 28% zu. Allerdings lässt sich aus diesen beiden Messreihen nicht schließen, ob die besseren Gütefaktoren alleine durch die zusätzliche Unordnung auf den Anionlagen zustande kommen oder ob sie dadurch gesteigert werden, dass lediglich der Tellurgehalt erhöht wird. Zwar untersuchten Cava *et al.* die Tellur-Verbindung, doch wurden nur die Seebeck-Koeffizienten (100 – 400 K) und der spezifische Widerstand (0 - 300 K) bestimmt.^[48] Der spezifische Widerstand bei 300 K lag bei ihren

Messungen mit $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm} \cdot \text{m}$ um eine Zehnerpotenz höher als bei den hier untersuchten Proben ($\rho_{332\text{K, ternär}} = 2,46 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm} \cdot \text{m}$; $\rho_{333\text{K, quinär}} = 2,15 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm} \cdot \text{m}$). Die Seebeck-Koeffizienten wurden bei der Tellur-Verbindung mit ca. $16 \cdot 10^{-5} \text{ V/K}$ bei 300 K angegeben und fallen damit um 2-3 fach größer aus als die vorliegenden Messungen ($S_{332\text{K, ternär}} = 6,67 \cdot 10^{-5} \text{ V/K}$; $S_{333\text{K, quinär}} = 7,31 \cdot 10^{-5} \text{ V/K}$). Die Autoren stellten fest, dass der spezifische Widerstand durch Substitution von Zinn mit Indium um eine Zehnerpotenz gesenkt werden kann und für $\text{IrSn}_{1,45}\text{In}_{0,05}\text{Te}_{1,5}$ bei ca. $9 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm} \cdot \text{m}$ minimal wird. Sie kamen zu der Schlussfolgerung, dass das Tellurid zwar einen hohen Seebeck-Koeffizienten aufweist, aber der spezifische Widerstand der ternären Verbindung für praktische Anwendungen um zwei Potenzen zu hoch ausfällt. Dies ist auf die großen Bandlücken zurückzuführen und könnte in Folgearbeiten durch n- oder p-Dotierungen umgangen werden.

McQueen *et al.* veröffentlichte zur Ende dieser Promotion eine Untersuchung zu einigen Ir-Sn-Se-Verbindung, unter anderen auch thermoelektrische Messungen zu $\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$. Dort

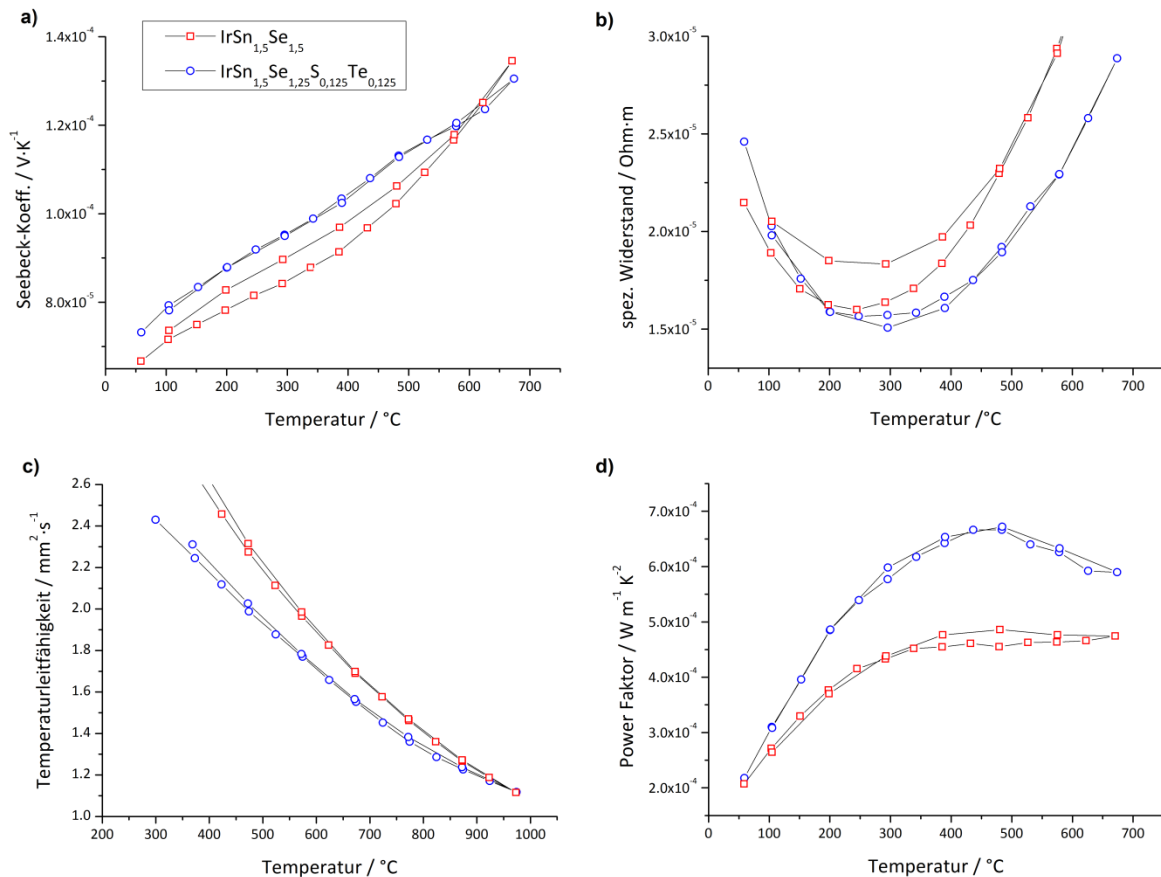


Abbildung 3.20: Thermoelektrische Messungen. Temperaturabhängigkeit a) der Seebeck-Koeffizienten, b) des spezifischen Widerstands, c) des Power Faktors und d) der Wärmeleitfähigkeit

konnte für $\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$ bei 300 K ein zT -Wert von etwa 0,02 bestimmt werden.^[65] Ihre Ergebnisse sind damit vergleichbar zu denen mittels der Dulong-Petit-Näherung erhaltenen Werte aus der eigenen Untersuchung (Für 373K: $zT = 0,014$). Bei der isoelektrischen binären Verbindung IrSb_3 konnte ähnliche thermoelektrische Gütefaktoren vorgefunden werden.^[92] Die binäre und die ternäre Verbindung weisen vergleichbar große Seebeck-Koeffizienten auf, aber unterscheiden sich bezüglich elektrischem Widerstand und der thermischen Leitfähigkeit. Der ca. 5-fach geringere elektrische Widerstand in IrSb_3 wird durch eine dementsprechend höhere thermische Leitfähigkeit kompensiert. Ähnliche Gütefaktoren wurden auch in gefüllten isoelektrischen Skutterudite vom Typ $\text{LnIr}_3\text{Ge}_3\text{Sb}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$) vorgefunden.^[93, 94] Auch in den Fällen erfolgte die Abnahme der thermischen Leitfähigkeit mit einer gleichzeitigen Abnahme des Power-Faktors, die sich letztlich gegenseitig kompensieren. Ladungsausgleich bei den gefüllten Skutteruditen und damit die Anzahl der Valenzelektronen ist wichtig, da dieser Einfluss auf die leitenden Eigenschaften ausübt. Dieses Verhalten führte King *et al.* auf die bevorzugte 18-Valenzelektronenkonfiguration des zentralen Übergangmetallatoms in den $[\text{MPn}_x]$ -Struktureinheiten zurück.^[95] In $\text{Ir}_4\text{Sb}_{12}$ ($\equiv \text{IrSb}_3$) sowie in anionsubstituierten Varianten liegt die Valenzelektronanzahl bei 72. Man findet daher Halbleitereigenschaften. Gefüllte Skutterudite wie in $\text{LaFe}_4\text{Pn}_{12}$ oder $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$ besitzen 69 Valenzelektronen und zeigen metallische Eigenschaften und seien deswegen weniger für thermoelektrische Anwendungen relevant. Bei einigen binären Skutteruditen mit 72 Valenzelektronen liegen in der Literatur einige widersprüchliche Ergebnisse vor. In der Reihe CoPn_3 konnte Wold *et al.* für die Phosphor-Verbindung eine Bandlücke von 0,45 eV feststellen, während er beim CoAs_3 und CoSb_3 keine Bandlücke fand.^[96] Nachfolgende Untersuchungen zu CoAs_3 und CoSb_3 deuten hingegen auf halbleitenden Eigenschaften hin.^[97, 98] Ähnliche, widersprüchliche Ergebnisse liegen unter anderen auch bei RhSb_3 vor.^[99] Neuere Untersuchungen zeigen, dass diese unterschiedlichen Ergebnisse auf die verschiedene Probenpräparation zurückzuführen ist, und dass je nach Korngröße metallische oder halbleitende Eigenschaften aus derselben Verbindung resultieren können.^[100]

Aus den vorliegenden Ergebnissen ist zu schließen, dass durch die Substitution der thermodynamische Gütefaktor zT verbessert werden kann. Hierbei tragen allerdings sowohl der höhere Power Faktor als auch die niedrigere Temperaturleitfähigkeit bei. Bezüglich der Phononenstreuungen scheinen die zusätzlichen statistisch besetzten Chalkogenlagen als

zusätzliche Streuzentren zu fungieren, wodurch die thermische Leitfähigkeit abnimmt. Die Einbindung der beiden zusätzlichen Chalkogen-Sorten auf die Selen-Lage scheint in der Hinsicht beide Parameter in die richtige Richtung zu drücken und wäre auch für andere Verbindungsklassen, wo Schwefel neben Tellur auf Selen-Lagen stabilisiert werden kann, als potentielle Substitutionsvarianten für Feinoptimierungen interessant. Dabei sollte das Augenmerk v.a. auf die elektrischen und elektronischen Aspekte gelegt werden, um dotierte Halbleiter mit passenden Eigenschaften zu erhalten.

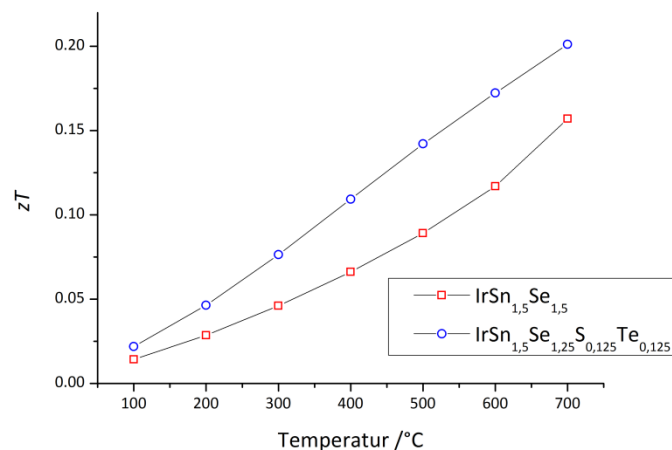


Abbildung 3.21: Thermoelektrischer Gütefaktor zT aus den experimentellen Werten.

3.10. Mößbauerspektroskopie

Um mehr über die Bindungsverhältnisse und die Art der Bindung innerhalb der ternären Skutterudite herauszufinden, wurden für die gesamte quaternäre Mischreihe ^{119}Sn -Mößbauer-Spektroskopische Messungen durchgeführt. Die Zinn-Atome auf den zwei unterschiedlichen Lagen werden jeweils von 2 Iridium- und von 2 Chalkogenatomen tetraedrisch koordiniert. Die unterschiedlichen Chalkogenide unterscheiden sich explizit nur an den Bindungswinkeln und den Atomabständen. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Mößbauerspektroskopie lässt sich dadurch auch eine Aussage bezüglich der Phasenreinheit treffen. Verunreinigungen durch weitere Zinnverbindungen innerhalb der gemessenen Proben würden sich aufgrund von potentiell unterschiedlichen Oxidationsstufen und unterschiedlichen chemischen Umgebung deutlich in Form von zusätzlichen Resonanzsignalen äußern. Die Messung der meisten Proben erfolgte bei 78 K und/oder bei Raumtemperatur. Da kein signifikanter Unterschied

zwischen den beiden Temperaturen festgestellt werden konnte, wurden bei vier Proben aus praktischen Gründen nur Raumtemperaturmessungen durchgeführt. In Abbildung 3.20 sind die theoretischen Anpassungen an den gemessenen Daten veranschaulicht; die entsprechenden Werte sind im Anhang aufgelistet und in Abbildung 3.23 graphisch aufgetragen. Bei allen elf Messungen konnten die gemessenen Resonanzlinien jeweils durch eine spektrale Komponente beschrieben werden. Das bedeutet, dass sich die beiden Zinn-Lagen aufgrund der ähnlichen chemischen Umgebung nicht unterscheiden lassen, was zu überlappenden Signalen führt.

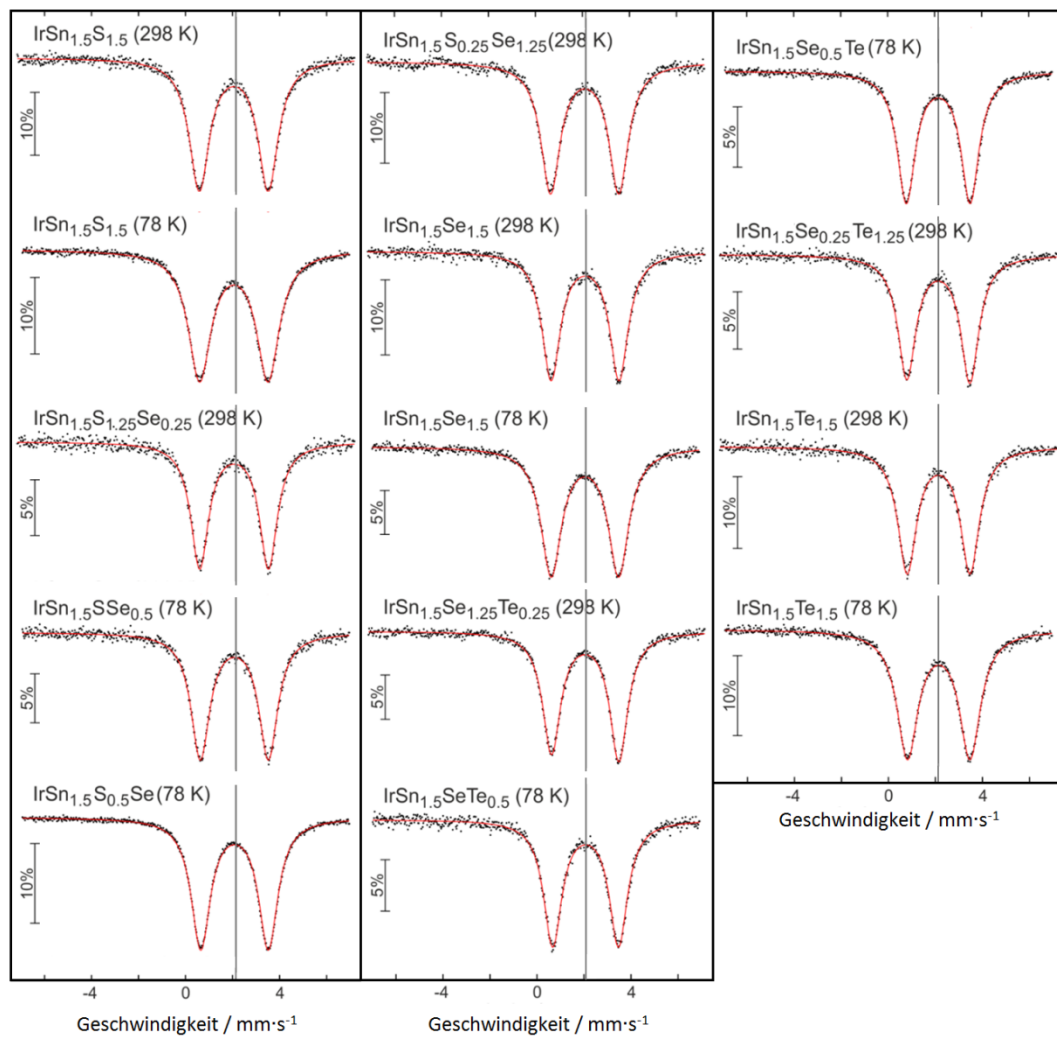


Abbildung 3.22: Mößbauer-Spektren von $\text{IrSn}_{1,5}\text{Ch}_{1,5-x}\text{Ch}_x$. Simulierte Spektren in rot.

Die Isomerieverschiebung ist abhängig von der Elektronendichte am Atomkern $\rho_v(0)$. Sowohl die Kernelektronen als auch die Valenzelektronen tragen einen Beitrag zu dieser Elektronendichte bei, wobei der Effekt der Kernelektronen als konstant angenommen werden

kann.^[101, 102, 103] Die Valenzelektronen tragen einen entscheidenden Beitrag zur Elektronendichte bei, womit eine Aussage über die Oxidationsstufe gemacht werden kann. Die Oxidationsstufen Sn(IV), Sn(0) und Sn(II) lassen sich formal durch die elektronischen Zustände $[\text{Kr}]4d^{10}$, $[\text{Kr}]4d^{10}5s^15p^3$ und $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^0$ beschreiben. Lippens *et al.* stellten in ihrer theoretischen Untersuchung fest, dass die tatsächliche Anzahl der 5s-Elektronen besonders für Sn(IV) und Sn(0) sich von den formalen Werten unterscheidet (Sn(IV): 0,6 - 1,3; Sn(0): 1,6 - 1,8; Sn(II): 1,8 - 2,0).^[104] Die Besetzung der 5p-Orbitale mit Elektronen liegt für Sn(IV) zwischen 1 - 1,5, für Sn(0) zwischen 1,48 - 3,62 und für Sn(II) liegt sie zwischen 0,53 - 1,43. Über die Besetzungszahl der 5s- und 5p-Orbitale mit Elektronen lässt sich über eine nicht-lineare Funktion, welche für freie Zinn-Ionen angepasst wurde, die Elektronendichte berechnen. Für die Elektronendichte am Kern $\rho_v(0)$ gilt:

$$\rho_v(0) = 0,76 + 53,80N_s - 0,94N_p - 5,00N_s^2 - 2,80N_sN_p \quad (3.2)$$

Sie konnten zeigen, dass die damit berechnete Elektronendichte von verschiedenen binären und ternären Verbindungen mit der Isomerieverschiebung linear korreliert.

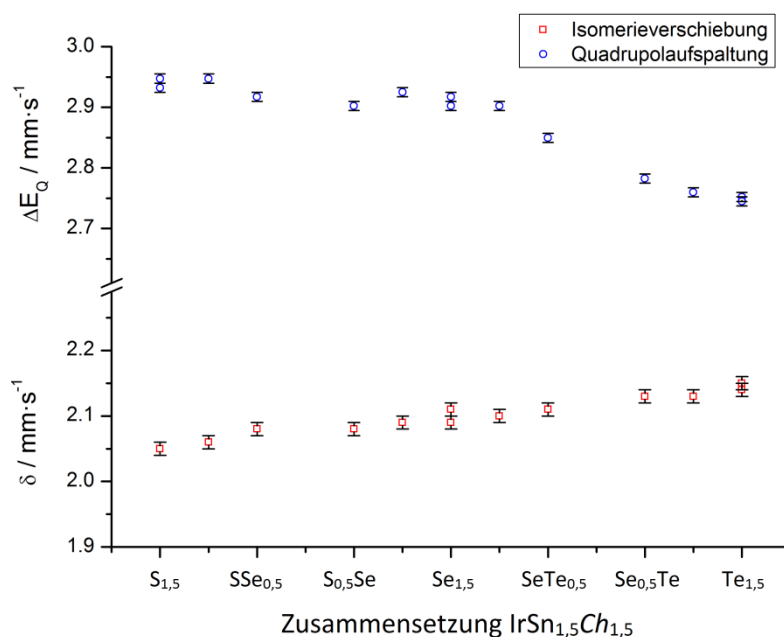


Abbildung 3.23: Isomerieverschiebung und elektrische Quadrupolaufspaltung von $\text{IrSn}_{1,5}\text{Ch}_{1,5-x}\text{Ch}'_x$. Fehlerbalken mit 10x Standardabweichung.

Für die vorliegende Messreihe wurden die Isomerieverschiebungen zwischen 2,05 bis 2,15 $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ beobachtet. Dies entspricht somit einem Oxidationszustand von Sn(0) ähnlich wie

in α -Sn ($\delta = 2,0$ mm/s) und in $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ ($\delta = 2,15$ mm/s). Die Chalkogene wären demnach zweifach negativ geladen, und die Iridium-Atome dreifach positiv. Dies erscheint insofern plausibel, da es sich um eine isoelektrische Substitution handelt, so dass die formal negative Ladung der Pcnitogen-Atomen in $\text{Co}^{+\text{III}}\text{Pn}_3^{-\text{I}}$ auf die substituieren Atome verteilt werden. Für das Übergangsmetall entspräche die Oxidationsstufe 3+ einem d^6 -Zustand, für welche die oktaedrische Koordination energetisch begünstigt ist. Theoretische Berechnungen in der Arbeitsgruppe ergeben, dass die Besetzungszahlen der 5s-Orbitale mit Elektronen in der Reihe von Schwefel zu Tellur bei 1,505, 1,546 und 1,583 Elektronen liegen. Die entsprechende Besetzungszahl der 5p-Orbitale beläuft sich auf 1,815, 1,892 und 1,953 Elektronen. Unter Verwendung von Formel (3.2) liegen die Elektronendichten $\rho_v(0)$ für die Schwefelverbindung bei $61,0 a_0^{-3}$, für die Selenverbindung bei $62,0 a_0^{-3}$ und für die Tellurverbindung bei $62,9 a_0^{-3}$, und geben damit den gemessenen Verlauf der Isomerieverschiebung wider. In Tabelle 3.22 sind die Besetzungszahlen von den untersuchten Verbindungen, zusammen mit ein einigen aus Literatur bekannten Sn(0)-Verbindungen aufgelistet.

Tabelle 3.22: Isomerieverschiebung der gemessenen $\text{IrSn}_{1,5}\text{Ch}_{1,5}$ -Verbindungen und ausgewählter Sn(0)-Verbindungen aus Literatur. Elektronendichte berechnet nach Lippens *et al.* ^[104]

Verbindung	Raumgruppe	δ / mm·s ⁻¹	$\rho_v(0)/a_0^{-3}$
SnMg ₂	$Fm\bar{3}m$	1,8	56,8
$\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{1,5}$	$R\bar{3}$	2,05	61,0
$\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$	$R\bar{3}$	2,09	62,0
α -Sn	$Fd\bar{3}m$	2,1	63,1
$\text{IrSn}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$	$R\bar{3}$	2,15	62,9
β -Sn	$I4_1/amd$	2,6	66,4
SnP	$Fm\bar{3}m$	2,7	67,7
SnAs	$Fm\bar{3}m$	2,7	68,5
SnSb	$Fm\bar{3}m$	2,8	69,9
Sn ₄ P ₃	$R\bar{3}m$	2,9	74,4
Sn ₄ As ₃	$R\bar{3}m$	2,9	74,4

Die gemessenen Skutterudite weisen große elektrische Quadrupolaufspaltungen auf. Das kann zum einen dadurch erklärt werden, dass die beiden Zinn-Positionen auf allgemeinen Lagen sitzen, und zum anderen dadurch, dass die eine Hälfte der Bindungsatome positiv und die andere Hälfte negativ geladen sind. Aus den gemessenen Ergebnissen ist zu schließen, dass das elektrische Feld am Kernort stark inhomogen ausfällt, weil sich die Zinn-Atome in einem

polarisierten Tetraeder befinden. Beim Verlauf der elektrischen Quadrupolaufspaltung konnte kein linearer Trend festgestellt werden. Ausgehend von der reinen Schwefel-Verbindung nimmt die Aufspaltung bis zur reinen Selen-Verbindung nur leicht ab, während mit zunehmendem Tellur-Gehalt diese stärker abnimmt. Dieses Verhalten kann möglicherweise mit der Form der Tetraeder erklärt werden, welche die Zinn-Atome umgeben. Unter Berücksichtigung der Ir-Sn-*Ch*-Winkel (Tabelle 3.16) kann vermutet werden, dass die daraus resultierenden Tetraeder für die Schwefel- und Selen-Verbindung stärker asymmetrisch ausfallen als für die Tellurverbindung. In dieser Mischreihe weisen die Tellur-haltigen Skutterudite die gleichmäßigeren Oktaeder auf, was sich in der symmetrischen Anordnung der Zinn-Atome niederschlägt.

3.11. Darstellung und Charakterisierung von IrSnTe

Bei den Proben mit einem Eduktverhältnis von 3Ir:2Sn:2Te waren nach 7 Tagen bei 800°C im Pulverdiffraktogramm Reflexe vorhanden, welche zu keinen bekannten Phasen aus der Literatur passen. Ähnliche Reflexe wurden auch bei 1000°C mit höheren Phasenanteilen neben binären IrSn-Verbindungen und elementarem Iridium festgestellt. Bessere Ergebnisse konnten bei gleichen Elementverhältnissen und Reaktionsbedingungen mit wasserfreiem CrCl_3 als Mineralisator erzielt werden. Die entsprechenden Proben weisen bis auf elementares Iridium keine andere bekannte Phase aus der Literatur auf. DFT-Modellierungen wiesen auf eine ternäre Markasitähnliche Verbindung mit der Zusammensetzung 1:1:1 hin, die orthorhombisch ähnlich wie die Costibit-Struktur ($Pmn2_1$, 31) kristallisiert. Mit einem Strukturmodell des Costibit-Typs konnten alle wesentlichen Reflexe der synthetisierten Probe im Pulver zugeordnet werden.

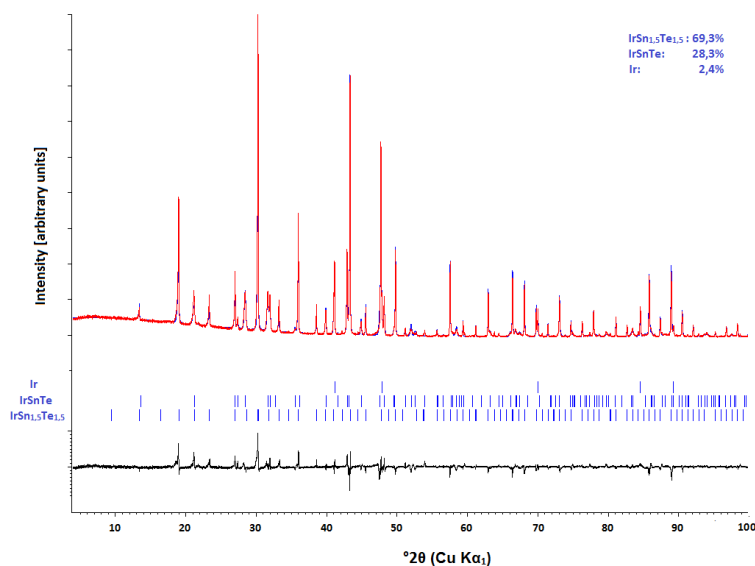


Abbildung 3.24: IrSnTe aus den Elementen in 1:1:1-Verhältnis.

Mit der vermuteten Stöchiometrie wurde versucht, die Verbindung direkt aus den Elementen in 1:1:1-Verhältnis mit und ohne CrCl_3 zu synthetisieren. Bei dieser Zusammensetzung wiesen die Proben stets den Skutterudit $\text{IrSn}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$ als Hauptphase auf, während IrSnTe zusammen mit elementarem Ir als Nebenphase vorliegt (Abbildung 3.24.). Das Problem ließ sich größtenteils durch die Verwendung von SnTe anstatt der Elemente und ohne die Verwendung von Mineralisator lösen. Auf diese Weise bildete sich die neue Verbindung

IrSnTe stets als Hauptkomponente neben Spuren von Ir_5Sn_7 und/oder $\text{IrSn}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$ (Abbildung 3.25). Flux-Reaktionen mit Ir und Überschuss an SnTe führten ausschließlich zur Bildung von Skutterudit von phasenreinem $\text{IrSn}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$.

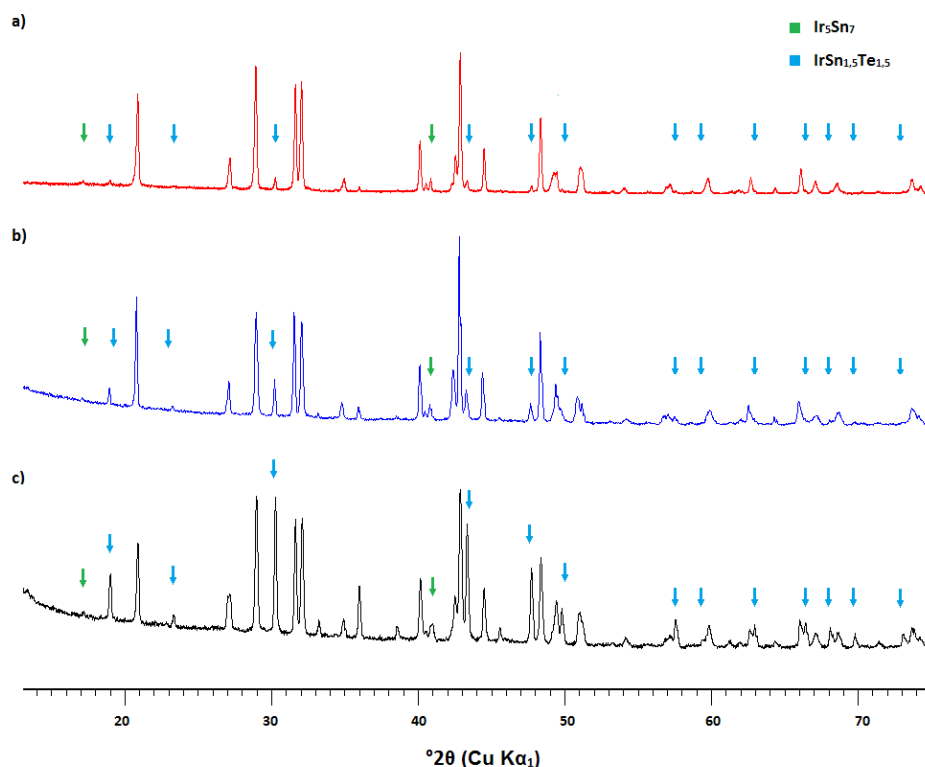


Abbildung 3.25: Kristallinität verschiedener IrSnTe-Proben. a) vor und b) nach dem Tempern bei 1350°C für 2h. c) 1:1-Mischung aus Ir:SnTe für 1000°C und 7d in Molybdäntiegel. Pfeile markieren die teilweise sichtbaren Reflexorte der Nebenphasen.

Obwohl IrSnTe nahezu phasenrein in Form eines grauen glanzlosen Pulver synthetisierbar ist, weisen alle Proben eine geringe Kristallinität auf. Sie zeigen bei hohen 2θ -Winkeln breite Reflexe, deren Reflexmitte zwar mit dem Modell übereinstimmte aber zu geringere Intensitäten aufweisen. DTA-Messung von Raumtemperatur bis 1000°C mit einer Aufheizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ zeigen keine Phasenumwandlungen, so dass als Grund der schlechten Kristallisation eine zu geringe Reaktionstemperatur vermutet wurde. Weitere Untersuchungen wurden hierzu an der Universität Marburg unter anderem durch weitere DTA-Messung von Raumtemperatur bis 1250°C mit einer Aufheizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ durchgeführt, die ebenfalls keine merkliche Phasenumwandlung innerhalb des Messbereichs aufzeigen. Außerdem wurde IrSnTe dort im Lichtbogen unter Vakuum aufgeschmolzen, um ein Rekristallisieren beim Abkühlen zu erzwingen. Allerdings setzte eine thermische Zersetzung unter Freisetzung von

flüchtigen Gasen ein, bevor ein Schmelzvorgang vernommen wurde. Die Verbindung wurde des Weiteren in einer evakuierten Quarzglasampulle abgeschmolzen und in einem elektrischen Widerstandsofen bei Hochvakuum (Öldiffusionspumpe, ca. 10^{-5} mbar) bei 1350°C für zwei Stunden getempert und danach mit 100°C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach der Reaktion war eine Verringerung der Kristallinität und eine Zunahme der ursprünglichen Verunreinigungen im Vergleich zum Edukt festzustellen (Abbildung 3.25). Laut Rietveld-Analyse stieg der Phasenanteil von $\text{IrSn}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$ nach dem Tempern von etwa 2,4% auf 9,8% an. Da alle Ampullen nach den Reaktionen bei ca. 1000°C deutliche optische Veränderungen in Form von milchig beschlagenen Innenwänden aufweisen, konnte nicht ausgeschlossen werden, dass das Quarzglas an der Bildung von IrSnTe beteiligt ist. Aus diesem Grund wurde eine 1:1-Mischung aus Ir und SnTe in einem Molybdäntiegel gegeben und diese in einem Tantaltiegel versiegelt und für 7 Tage bei 1000°C in einem Kaltwandofen erhitzt. Nach der Reaktionsdauer wurde die Probe mit einer Abkühlrate von 500°C/h auf Raumtemperatur gebracht. In dieser Probe lag IrSnTe ebenfalls als Hauptkomponente neben $\text{IrSn}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$ und Ir_5Sn_7 vor, womit ausgeschlossen werden kann, dass Quarzglas bei der Bildung von IrSnTe beteiligt ist. Abgesehen von einer hohen Skutteruditanteil wiesen die IrSnTe -Anteile ebenfalls eine geringe Kristallinität auf (Abbildung 3.25c).

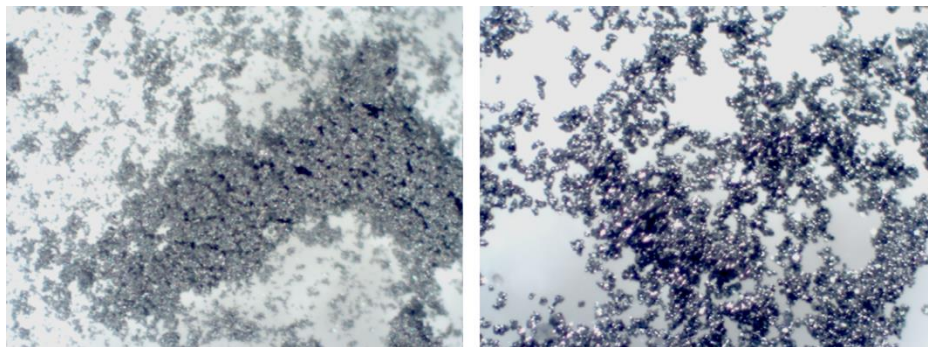


Abbildung 3.26: Optische Kristallinität von IrSnTe bei 1000°C (links) und 1150°C (rechts) unter 4-facher Auflösung.

Die besten Ergebnisse bislang konnten mit Proben bei 1100°C durch Abschrecken erzielt werden. Die erhöhte Temperatur und das Abschrecken tragen wesentlich zur verbesserten Kristallinität und zu stärker einphasigen Proben bei. Der Skutterudit stellt in diesem Zusammenhang die kompetitive Phase dar, die für Temperaturen unterhalb von 1000°C thermodynamisch stabiler ist. Beim langsamen Abkühlen erfolgt eine inkongruente Zersetzung zum $\text{IrSn}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$ und Ir_5Sn_7 , was sich durch die geringe Kristallinität äußert.

Reaktionstemperaturen über 1100°C führten auf der anderen Seite zur Bildung von IrSn und SnTe, die sich bereits nach zwei Tagen bei 1150°C in Spuren bilden. Nach vier weiteren Tagen bei 1200°C weist die zusammengesinterte Probe einen nochmals erhöhten Phasenanteil dieser binären Nebenphasen auf. Für eine phasenreine Darstellung eignen sich demnach Temperaturen über 1100°C ebenso wenig wie Temperaturen unterhalb von 1000°C. Es ist festzustellen, dass die allgemeine Kristallinität der Probe bei Temperaturen >1100°C deutlich höher ausfällt, so dass kleine Kristallite im Lichtmikroskop zu beobachten sind (Abbildung 3.26). Allerdings sind diese selbst bei 1200°C zu klein und ungeeignet für Einkristallmessungen.

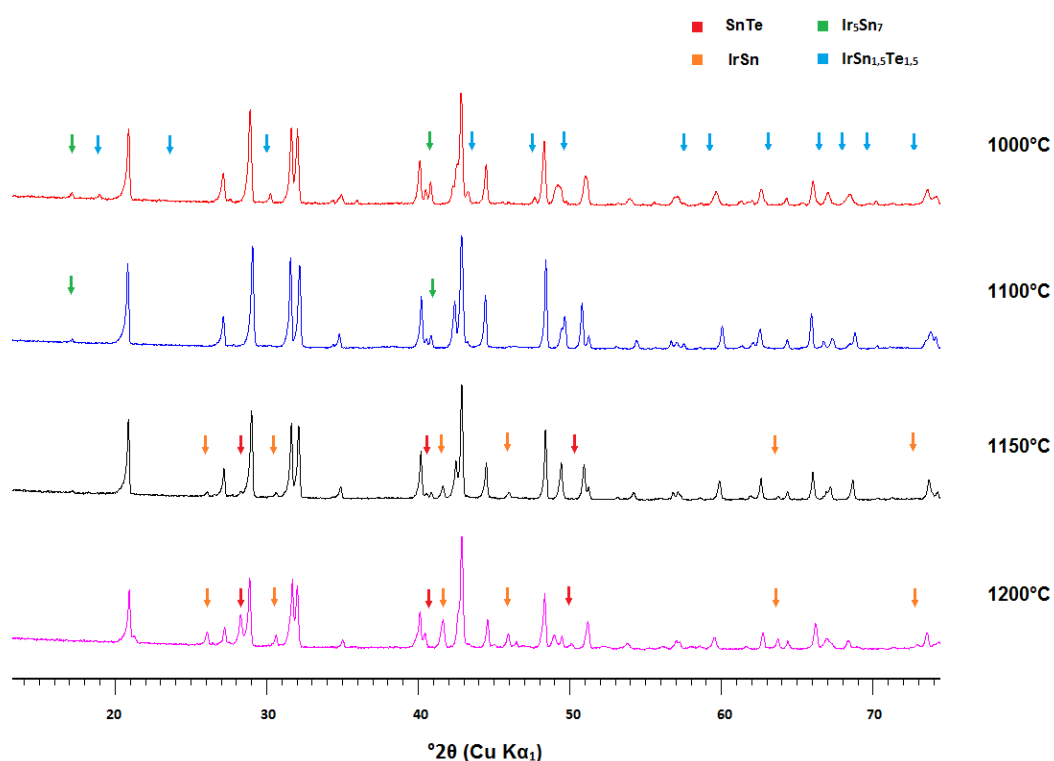


Abbildung 3.27: Zusammensetzungen der Proben für $T \geq 1000^\circ\text{C}$.

Rietveld-Verfeinerung von Proben, die bei 1100°C synthetisiert worden sind, weisen trotz der geringen Mengen an Nebenphase weiterhin teilweise abweichende Intensitätsverhältnisse, die zu schlechten Gütefaktoren führen. In Abbildung 3.28 ist eine entsprechende Probe gegenüber dem vermuteten Strukturmodell abgebildet. Neben Spuren an Ir₅Sn₇ können alle beobachtbaren Reflexe erfasst werden. Es ist zurzeit nicht eindeutig zu bestimmen, ob die Unterschiede aufgrund der weiterhin nicht vollständig auskristallisierten Probe bedingt sind, oder ob die richtige Raumgruppe eine noch niedrigere Symmetrie aufweist.

Tabelle 3.23: Übersicht über die gebildeten Verunreinigungen neben IrSnTe bei verschiedenen Reaktionsbedingungen.

	1000°C	1100°C	1150°C	1200°C	1350°C
langsames Abkühlen	IrSn _{1,5} Te _{1,5} + Ir ₅ Sn ₇	IrSn _{1,5} Te _{1,5} + Ir ₅ Sn ₇	-	-	IrSn _{1,5} Te _{1,5} + Ir ₅ Sn ₇
Abschrecken	IrSn _{1,5} Te _{1,5} + Ir ₅ Sn ₇	Ir ₅ Sn ₇	IrSn + SnTe	IrSn + SnTe	-

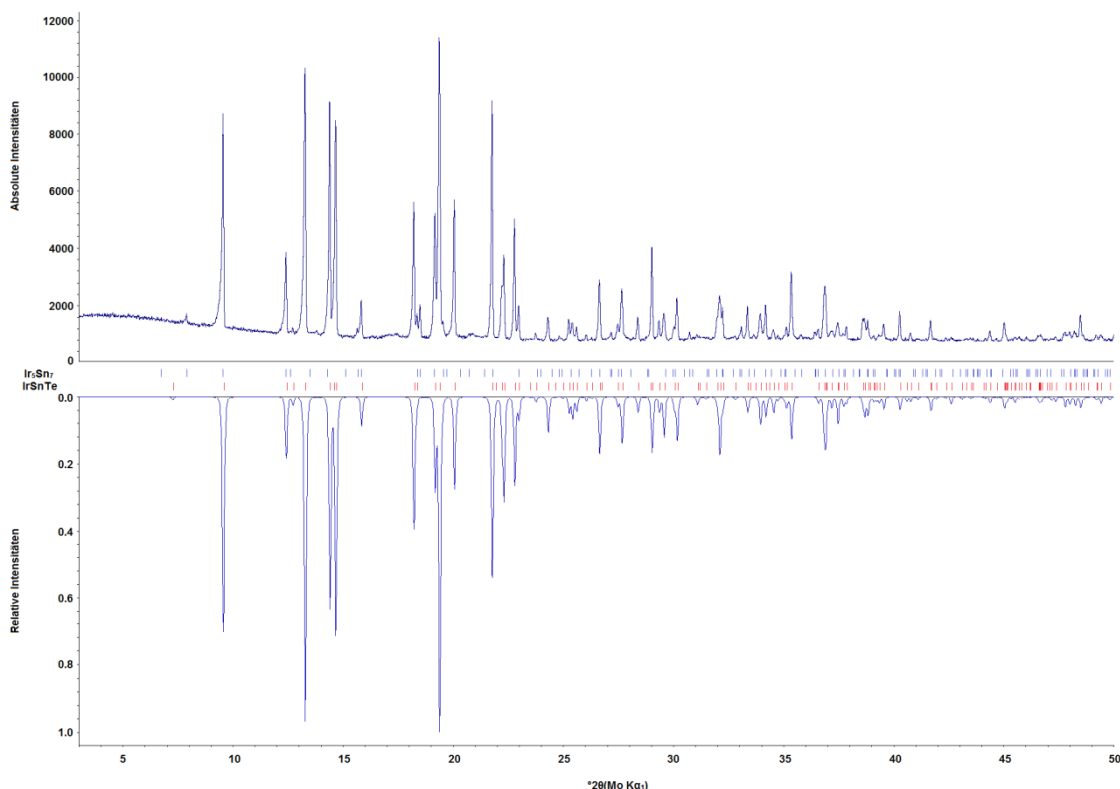


Abbildung 3.28: Vergleich von IrSnTe (bei 1100°C mit Abschrecken) mit dem theoretischen Modell.

Die Angaben zum vorläufigen Strukturmodell sind in den Tabelle 3.24 und 3.25 vermerkt. Gegenüber den theoretischen Berechnungen wurden nur die Gitterkonstanten durch LeBail-Fit verändert. Atomlagen entstammen aus den DFT-Berechnungen. Detaillierte Angaben über die wirklichen Bindungsabstände und Winkel lassen sich aufgrund dessen nicht verlässlich genug treffen. Ähnlich wurden auch die Strukturen der schlecht kristallinen PtSnSe und PtSnTe bestimmt. Auf das Strukturmodell kann nur im Groben eingegangen werden. Die Elementarzelle besteht aus kristallographisch unterschiedlichen Lagen, die jeweils von einer der drei Atomsorten besetzt werden. Die Iridium-Atome sind wie bei den Skutteruditen oktaedrisch von drei Zinn- und drei Telluratomen umgeben und entweder über gemeinsame

Kanten oder Ecken miteinander verbunden. Die kantenverknüpften Oktaeder weisen entlang der a -Richtung die kürzesten Ir-Ir-Abstände auf und bilden damit einen Strang aus ekliptisch überlappten $[\text{IrSn}_3\text{Te}_3]$ -Oktaedern. Die Elementarzelle besteht aus zwei dieser unterschiedlichen Stränge, deren Oktaeder über gemeinsame Ecken verknüpft sind (Abbildung 3.29).

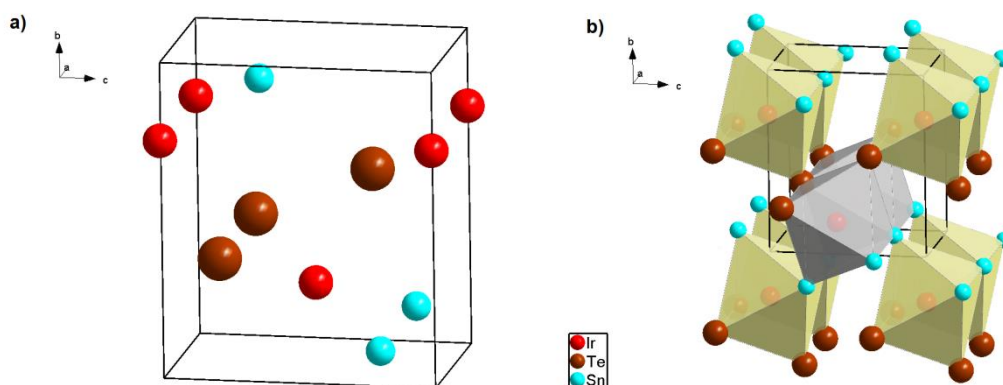


Abbildung 3.29: Berechnetes Strukturmodell von IrSnTe. a) Elementarzelle, b) Stränge aus kantenverknüpfte $[\text{IrSn}_3\text{Te}_3]$ -Oktaeder entlang der a -Achse, die miteinander über Ecken verknüpft sind.

Tabelle 3.24: Gitterparameter von IrSnTe

IrSnTe	
Molare Masse pro FE / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	877,1
theoretische Dichte ρ / $\text{g}\cdot\text{cm}^3$	10,807
Raumgruppe, Z	$Pmn2_1$ (31), 1
a / \AA	3,667(1)
b / \AA	6,562(1)
c / \AA	5,600(1)
$\alpha = \beta = \gamma$ / $^\circ$	90
V / \AA^3	134,8(1)

Tabelle 3.25: Berechnete Atomlagen von IrSnTe

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z
Ir	$2a$	1	0	0,264	0,010
Sn	$2a$	1	0	0,035	0,358
Te	$2a$	1	0	0,446	0,639

Die Zusammensetzung von IrSnTe konnte schließlich durch EDX-Messungen an der TU München bestimmt werden. An der gemessenen Probe ließen sich zwei Sorten von Kristallen grob unterscheiden, von denen der Hauptanteil eine Zusammensetzung von Iridium Zinn und Tellur von etwa 1:1:1 aufweist. Die Minoritätskomponente weist laut EDX eine

Zusammensetzung von etwa 35% Ir und 65% Te auf, welche auf Ir₅Sn₇ hindeutet (Tabelle 3.26).

Tabelle 3.26: Zusammensetzung der gemessenen Kristallite nach EDX.

	Kristallit 1	Kristallit 2	Kristallit 3	Kristallit 4	Kristallit 5
Ir	32,38	34,33	30,26	35,08	36,70
Sn	32,46	29,92	31,87	64,92	63,30
Te	35,15	35,76	37,87	0	0

4. Untersuchungen im Pd-Pb-*Ch*-System

4.1. Einleitung

Barkov *et al.* entdeckten das natürlich vorkommende Mineral Laflammit in Finnland (Penikat Layered Complex), und benannten es nach J. H. Gilles Laflamme in Anerkennung seiner Beiträge zur Charakterisierung von platinhaltigen Mineralien. Aufgrund von Verzwillingungen war keine Einkristallstrukturanalyse möglich, und eine vorläufige strukturelle Charakterisierung erfolgte durch Röntgenpulverdiffraktometrie. Es wurde in der Veröffentlichung vermutet, dass der Laflammit isotyp zu dem von Brower beschriebenen monoklinen Parkerit $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ kristallisiere. Die gemessenen Pulverdiffraktogramme sind nicht abgebildet, stattdessen wurden die intensitätsstärksten Reflexe tabelliert und mit denen von dem Parkerit-Model verglichen. Aus ihren Daten schlossen sie, dass der Laflammit monoklin ($C2/m$, 12) mit Gitterparametern von $a = 11,521(11) \text{ \AA}$, $b = 8,294(10) \text{ \AA}$, $c = 8,321(6) \text{ \AA}$, $\beta = 134,38(5)^\circ$ und $V = 568,3(6) \text{ \AA}^3$ und mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert.^[14] In Rahmen der Untersuchungen zum Shandit $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ und Parkerit $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ vermerkten Wehrich *et al.*, dass synthetischer Laflammit eine neue von Shandit und Parkerit abweichende Struktur haben musste und bei Hochdruckreaktionen ($p = 40 \text{ kBar}$) Charakteristika beider Strukturtypen aufzeigt.^[105] Diese strukturelle Verwandtschaft konnte bei den normalen Hochtemperaturreaktionen nicht gefunden werden. Über den Laflammit ist des Weiteren wenig bekannt.

Im Gegensatz zu anderen Vertretern im $M_3A_2Ch_2$ -System, die in der Shandit- bzw. in der Parkerit-Struktur kristallisieren, liegen in der homologen Reihe $\text{Pd}_3\text{Pb}_2Ch_2$ ($Ch = \text{S, Se, Te}$) unterschiedliche Strukturtypen als thermodynamisch stabile Modifikation vor. Im Pd-Pb-*Ch*-System kristallisiert die Schwefel-Verbindung in der Laflammit-Struktur, während für Selen die Shandit-Struktur bevorzugt wird.^[37] Für die analoge Tellur-Verbindung ist das Mineral Pasavait $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Te}_2$ bekannt, welches in einer Gesteinprobe aus dem autonomen Kreis Taimyr (Russland) entdeckt wurde, und zu Ehren nach dem tschechischen Geologen John Pašava benannt wurde.^[36] Im Gegensatz zum Laflammit konnte das Mineral synthetisch durch

Tempern bei 400°C über mehrere Monate hergestellt werden und wurde strukturell anhand von Pulverdaten mit dem Programm *EXPO04* gelöst. Versuche, die Verbindung mittels Transportmittel (I_2), Flux-Synthesen (KI) oder durch langes Tempern auszukristallisieren, zeigten laut den Autoren keine Wirkung. Des Weiteren stellten sie fest, dass die Struktur große Ähnlichkeiten mit den Shanditen bzw. Parkeriten aufweisen.

In der Dissertation von H. P. Bortner aus der Arbeitsgruppe von Professor Range wurde das ternäre $M_xA_yCh_z$ -System auf neue Shandite und Parkerite untersucht. Darunter fällt auch das Pd-Pb-S-System, wo nur die Bildung von binären Bleiverbindungen beobachtet wurde. Bei seinen Experimenten wurde explizit vermerkt, dass die Verwendung von PbS als Edukt vermieden wurde, da diese sonst aufgrund seiner hohen thermodynamischen Stabilität als thermodynamische Senke fungiere, was zu binären Nebenphasen führt.^[12] Als Reaktionstemperatur wurde $T = 900^\circ\text{C}$ für alle Experimente angegeben; diese wurde nicht variiert. Auch in Rahmen der Dissertation von I. Anusca wurden Synthesen in dem Pd-Pb-S-System bei erhöhten Temperaturen durchgeführt. Die gemessenen Pulverdiffraktogramme zeigen deutliche Verunreinigungen weiterer Phasen an, die nicht eindeutig geklärt wurden. In ihrer Dissertation wurden die Untersuchungen an den Laflammit nicht weiter thematisiert.^[106]

Die Aufgabestellung in diesem Themengebiet war die Auswertung und Interpretation der alten Ergebnisse und der Versuch den Laflammit phasenrein herzustellen. Die Laflammit-Struktur soll anhand von Röntgenmethoden aufgeklärt, mit verwandten Strukturtypen verglichen, und auf eventuelle Mischbarkeiten untersucht werden. Des Weiteren soll die thermische Stabilität des Laflammits mittels kalorimetrischen Methoden und *in situ*-Pulverdiffraktometrie untersucht werden, um die Synthese der Zielverbindungen zu optimieren.

4.2. Darstellung und Charakterisierung von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Ch}_2$

Im Folgenden wird auf die Synthese und Charakterisierung der Laflammit-Verbindung eingegangen, welche zum ersten Mal hergestellt werden konnte. Die homologe Selen- und Tellur-Verbindung wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert, um als Strukturvergleiche zu dienen. Die Verbindungen werden zunächst unabhängig voneinander besprochen und am Ende des Abschnitts miteinander auf potentielle strukturelle Ähnlichkeiten/Unterschiede verglichen.

4.2.1. $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$

Darstellung und strukturelle Charakterisierung

Der Laflammit konnte in Form von mikrokristallinem Pulver bei 450°C nach fünf Tagen Reaktionszeit durch klassische Festkörpersynthese phasenrein erhalten werden. Bei vielen synthetisierten Proben war mit Mo-Strahlung ein sehr kleiner Reflex beim 2θ -Winkel von 17,5° zu beobachten, der möglicherweise zum kubischen PdPb_3 gehört. Laut Rietveld-Verfeinerung liegen die Phasenanteile bei 0,4-1%. Da dieser Reflex nicht bei allen Proben festgestellt worden sind, ist nicht davon auszugehen, dass er vom Laflammit stammt.

Bei höheren Reaktionstemperaturen ($T > 600^\circ\text{C}$) ist eine deutliche Phasentrennung am Reaktionsprodukt direkt in der Ampulle festzustellen. Die gebildeten Produkte scheiden sich aufgrund des natürlichen Temperaturgradienten in den elektrischen Röhrenofen bei unterschiedlichen Bereichen innerhalb der Ampulle ab. Für Reaktionstemperaturen über 500°C sind bereits Anteile von binären Nebenphasen feststellbar. Bei allen synthetisierten Proben zeigen die Pulver-XRD-Messungen bei niedrigen 2θ -Bereichen einen relativ hohen Untergrund. Reaktionen mit Transportmitteln (I_2 und ICl_3) und längere Reaktionszeiten bei 450°C zeigten keine feststellbare Veränderung bezüglich der Kristallinität. Die besten Ergebnisse konnten durch Nachtempern in Form von Presslingen erzielt werden. Es konnten keine geeigneten Einkristalle gefunden werden, weswegen die Struktur anhand von Pulverdaten aufgeklärt wurde.

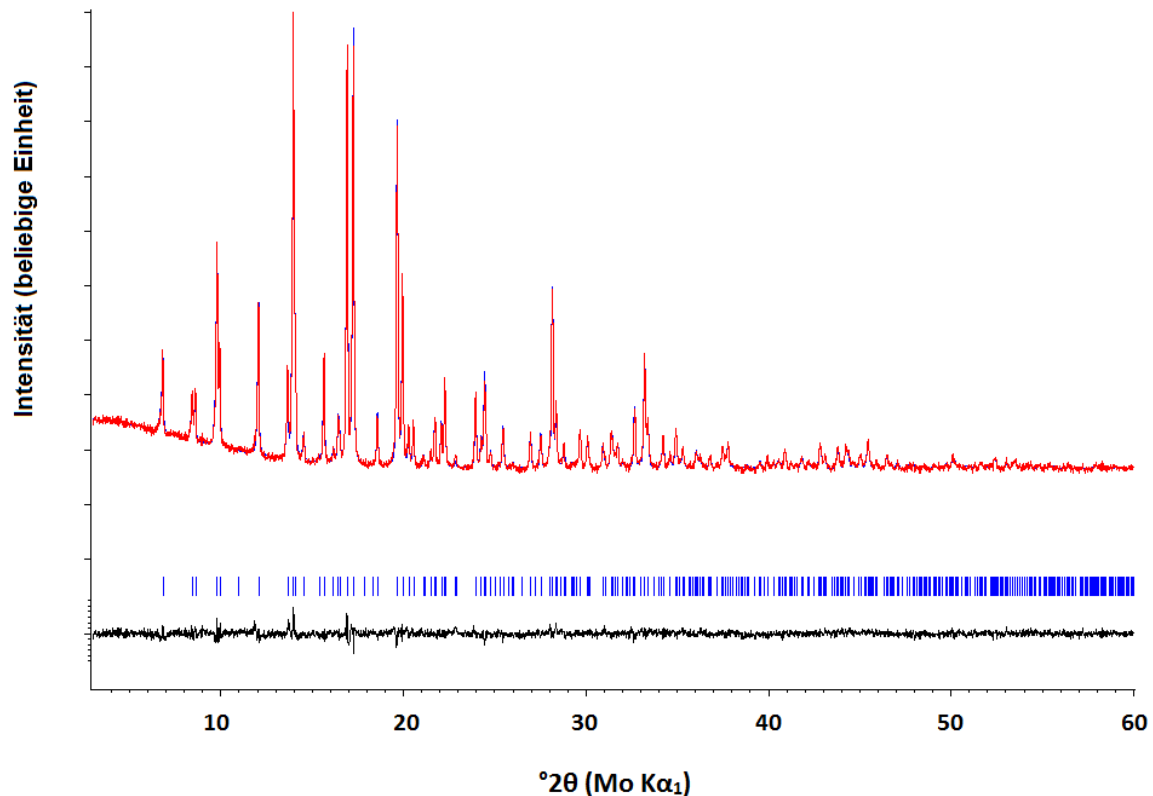


Abbildung 4.1: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$.

Das Pulverdiffraktogramm (Abbildung 4.1) zeigt systematische Abweichungen von jenen des $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ (Shandit-Typ) jedoch große Ähnlichkeiten zu jenen von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Te}_2$ (Pasavait). Tatsächlich gelang die Strukturaufklärung nun erstmals durch die Rietveld-Methode mit der Pasavait-Struktur (verkürzte Gitterparametern und substituierten Chalkogen) als Startmodell. Die gemessenen Laflammit-Proben weisen eine geringe Kristallinität auf, was sich in einen hohen Untergrund bei niedrigen 2θ -Werten und in relativ niedrigen Intensitäten widerspiegelt. Kappilaren-Messungen mit Mo-Strahlung führten zu einer weiteren Verschlechterung der Intensitäten. Auch die kombinierte Verwendung von dünneren Kapillaren ($d = 0,2 \text{ mm}$) und Quarzglas brachte keine Verbesserungen. Aus diesem Grund wurde die Messung nur im Flachprobenhalter mit Mo-Strahlung durchgeführt. Für die Verfeinerung wurde das Profil mit einer Pseudo-Voigt Funktion angepasst, und die Korrektur über die axiale Divergenz wurde zur Anpassung an die asymmetrischen Profile verwendet. Die Verfeinerung der Atomlagen erfolgte isotrop. Der Laflammit lässt sich mit diesem Modell ohne Restraints vollständig verfeinern und konvergiert zu Gütefaktoren von $R_{\text{obs}} = 3,73$, $wR_{\text{obs}} = 3,05$ und $\text{GOF} = 1,06$. Die Struktur lässt sich orthorhombisch ($Pmmn$, 59) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle mit $a = 8,188(1) \text{ \AA}$, $b = 5,789(1) \text{ \AA}$, $c = 5,963(1) \text{ \AA}$ und $V = 282,6(1) \text{ \AA}^3$

beschreiben. Abbildung 4.1 zeigt die verfeinerte Pulverdiffraktogramm samt Differenzplot. In Tabelle 4.1 sind die Parameter der Rietveld-Verfeinerung und in Tabelle 4.2 sind die Angaben über die Lageparameter und Besetzungsparameter samt isotropen Auslenkungsparameter aufgelistet.

Tabelle 4.1: Parameter der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$.

$\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$	
Molare Masse pro FE / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	797,7
Theoretische Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	9,3729
Raumgruppe, Z	$Pmmn$ (59), 2
a / Å	8,188(1)
b / Å	5,789(1)
c / Å	5,963(1)
$\alpha = \beta = \gamma$ / °	90
V / Å ³	282,6(1)
Diffraktometer	Stoe Stadi P
	Mo-K α_1 , $\lambda = 0,7093$ Å
Messbereich in 2θ	3 - 60°
Messgeometrie	Flachprobenhalter
Cutoff für FWHM	12
GU	-172,6747
GW	0,757972
LX	4,825652
Axiale Divergenz S/L=H/L	0,18978
Nullpunkt	-0,0069
R_{obs}	3,73
wR_{obs}	3,05
GOF	1,06

Tabelle 4.2: Atomlagen, Besetzungs- und isotrope Auslenkungsparameter in $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$.

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	B_{iso}
Pb1	$2b$	1	1/4	$\frac{3}{4}$	0,726(1)	0,018(1)
Pb2	$2a$	1	1/4	$\frac{1}{4}$	0,240(1)	0,019(1)
Pd1	$2a$	1	1/4	$\frac{1}{4}$	0,700(1)	0,016(1)
Pd2	$4c$	1	0	0	0	0,016(1)
S	$4f$	1	0,965 (1)	$\frac{1}{4}$	0,697(1)	0,017(2)

Struktur

Der Laflammit kristallisiert isotyp zum Pasavait und kann als tetragonal bipyramidal koordinierte $[\text{PdPb}_4\text{S}_2]$ -Einheiten interpretiert werden, die senkrecht zur c -Achse formal

Schichten ausbilden.^[36] Innerhalb der Schichten erfolgt die Verknüpfung durch gemeinsame Kanten und Flächen. Diese Schichten sind untereinander über Bipyramiden verbunden, die flächenverknüpft zu denen in derselben Schicht und eckenverknüpft zu denen aus der anderen Schicht sind. Es sei erwähnt, dass der Laflammit keine Schichtstruktur im eigentlichen Sinne darstellt, da der Abstand zwischen den Schichten mit $d_{\text{Pb}_2\text{-Pd}_1} = 2,742 \text{ \AA}$ die kürzesten Blei-Palladium-Bindungen in der Struktur darstellt. Die restlichen Blei-Palladium-Bindungen in den Schichten fallen mit Abständen von $d_{\text{Pb-Pd}} = 2,899 \text{ \AA} - 2,991 \text{ \AA}$ länger aus als die „Schichtabstände“. In Abbildung 4.2 ist die formale Beschreibung der Struktur als Schichten schematisch dargestellt.

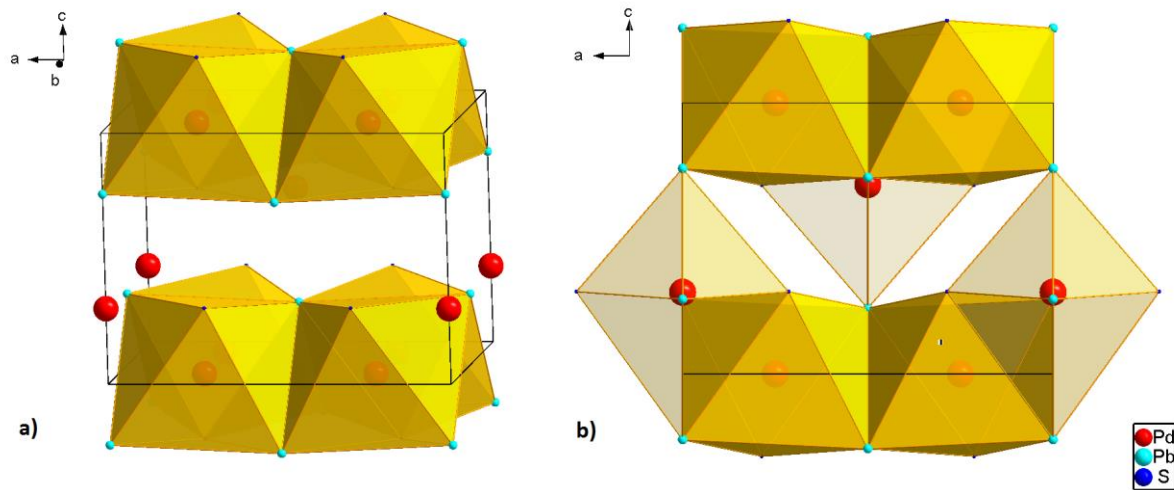


Abbildung 4.2: Darstellung der Elementarzelle von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ als verknüpften tetragonale $[\text{PdPb}_4\text{S}_2]$ -Bipyramiden. a) Bildung von Schichtpaketen senkrecht zur c -Achse. b) Blick entlang der $[010]$ -Richtung. Verknüpfung der Schichten erfolgt über Oktaeder mit gemeinsamen Ecken (transparent).

Alternativ lässt sich die Struktur im Rahmen des HAP-Konzeptes als eine Ordnungsvariante in einer pseudokubischen, primitiven $2 \times 2 \times 2$ -Zelle aus je 8 Hauptgruppenatomen in den Ecken mit einem zentralen Chalkogenatom beschreiben. Von den 6 Seitenflächen wird die Hälfte dieser Positionen mit ÜM-Atomen geordnet besetzt. Die synthetisierten $M_3A_2Ch_2$ -Strukturen leiten sich vom kubischen Perowskit CaTiO_3 durch die formale Substitution von Ca mit Hauptgruppenatome A, von Ti mit Chalkogen *Ch*, und von O mit ÜM-Atome *M* samt zusätzlichen Leerstellen ab.^[11] Shandite, monokline^[13] und kubische^[105] Parkerite, Laflammit/Pasavait sowie Quecksilberchalkogenhalogenide vom Typ $\text{Hg}_3\text{Ch}_2\text{X}_2$ ($Ch = \text{S, Se, Te}$; $X = \text{F, Cl, Br, I}$)^[107] lassen sich alle als HAP-Ordnungsvarianten beschreiben, und

unterscheiden neben der geordneten Besetzung der Seitenflächen auch durch eine unterschiedlich starke Abweichung von der pseudokubischen Metrik.

Die Pb1-Lage weist eine 6-fache Koordination bestehend aus 2 Pd1-Atomen ($d_{\text{Pb1-Pd1}} = 2,899 \text{ \AA}$) und 4 Pd2-Atomen ($d_{\text{Pb1-Pd2}} = 2,991 \text{ \AA}$) auf. Die Atome an der Pb2-Lagen werden ebenfalls von 2 Pd1-Atomen ($d_{\text{Pb2-Pd1}} = 2,743 \text{ \AA}$, $d_{\text{Pb2-Pd1}} = 3,221 \text{ \AA}$) und 4 Pd2-Atomen ($d_{\text{Pb2-Pd2}} = 2,888 \text{ \AA}$) umgeben, allerdings unterscheiden sich die beiden Pb-Position in der Art der Koordination. Während die Pb1-Lage einer [2+4]-Koordination entspricht, handelt es sich bei der Pb2-Umgebung um eine [5+1]-Koordination aus einer quadratischen Pyramide mit überkappter Grundfläche (Abbildung 4.3a und b). Die vorliegenden Abstände weisen ein großes Spektrum an Bindungslänge auf. Sofern nur die unter 3 \AA berücksichtigt werden, fallen diese teilweise um $0,12 \text{ \AA}$ kleiner oder um $0,14 \text{ \AA}$ größer aus als die Summe der entsprechenden Kovalenzradien ($d_{\text{Pb-Pd}} = 2,85 \text{ \AA}$). Die in der Literatur bekannten binären Pb-Pd-Verbindungen weisen ebenfalls eine große Bandbreite an Bindungslängen auf. Bei monoklinem Pb_3Pd_5 und bei orthorhombischem $\text{Pb}_9\text{Pd}_{13}$ konnten Bindungslängen zwischen $2,632 \text{ \AA} - 3,103 \text{ \AA}$ bzw. $2,704 \text{ \AA} - 3,049 \text{ \AA}$ festgestellt werden. Im kubischen PbPd_3 und im tetragonalen Pb_2Pd wurden Bindungslängen von $2,853 \text{ \AA}$ bzw. von $2,955 \text{ \AA}$ ermittelt. Im Vergleich zu dem Shandit $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$, wo die Pb-Pd-Bindungen zwischen $2,944 \text{ \AA}$ bis $2,968 \text{ \AA}$ liegen, kann im Falle des Laflammit davon ausgegangen werden, dass nicht alle Pb-Pd-Bindung gleichwertig sind. Es wird vermutet, dass von diesen Bindungen, nur die kürzeren ($\sim 2,8 \text{ \AA}$) einen wesentlichen Beitrag zur chemischen Bindung beitragen.

Die beiden Pd-Positionen werden jeweils von zwei Schwefel-Atomen, vier Blei-Atomen und zwei weiteren Pd-Atomen umgeben. Sie unterscheiden sich untereinander bezüglich der Anzahl der ähnlich langen Pd-Pb-Abstände, die aus der Abweichung von der idealen kubischen Pb-Anordnung resultiert. Die Übergangsmetall-Chalkogen-Abständen bilden in beiden Fällen die kürzesten Bindungen und sind mit $d_{\text{Pd1-S1}} = 2,336 \text{ \AA}$ und $d_{\text{Pd2-S1}} = 2,335 \text{ \AA}$ vergleichbar lang. Die Pd1-Lage besitzt zwei gleich lange Pd1-Pb1-Bindung mit $d_{\text{Pd1-Pb1}} = 2,899 \text{ \AA}$ sowie eine kurze und eine lange Pb2-Pd1-Bindung mit $d_{\text{Pb2-Pd1}} = 2,742 \text{ \AA}$ bzw. $3,221 \text{ \AA}$, was zu einer [2+3]-Koordination führt (Abbildung 4.3c und d). Für die Pd2-Lage sind die beiden Pd2-Pb1- und die beiden Pd2-Pb2-Abstände gleich lang ($d_{\text{Pd2-Pb1}} = 2,991 \text{ \AA}$, $d_{\text{Pd2-Pb2}} = 2,888 \text{ \AA}$) und bildet zusammen mit den Schwefel-Atomen eine [2+4]-Koordination. Die beiden Pd-Lagen unterscheiden sich des Weiteren anhand der relativen Orientierung zu den nächsten Pd-Atomen. Die resultierenden Abstände ($d_{\text{Pd1-Pd2}} = 3,079 \text{ \AA}$)

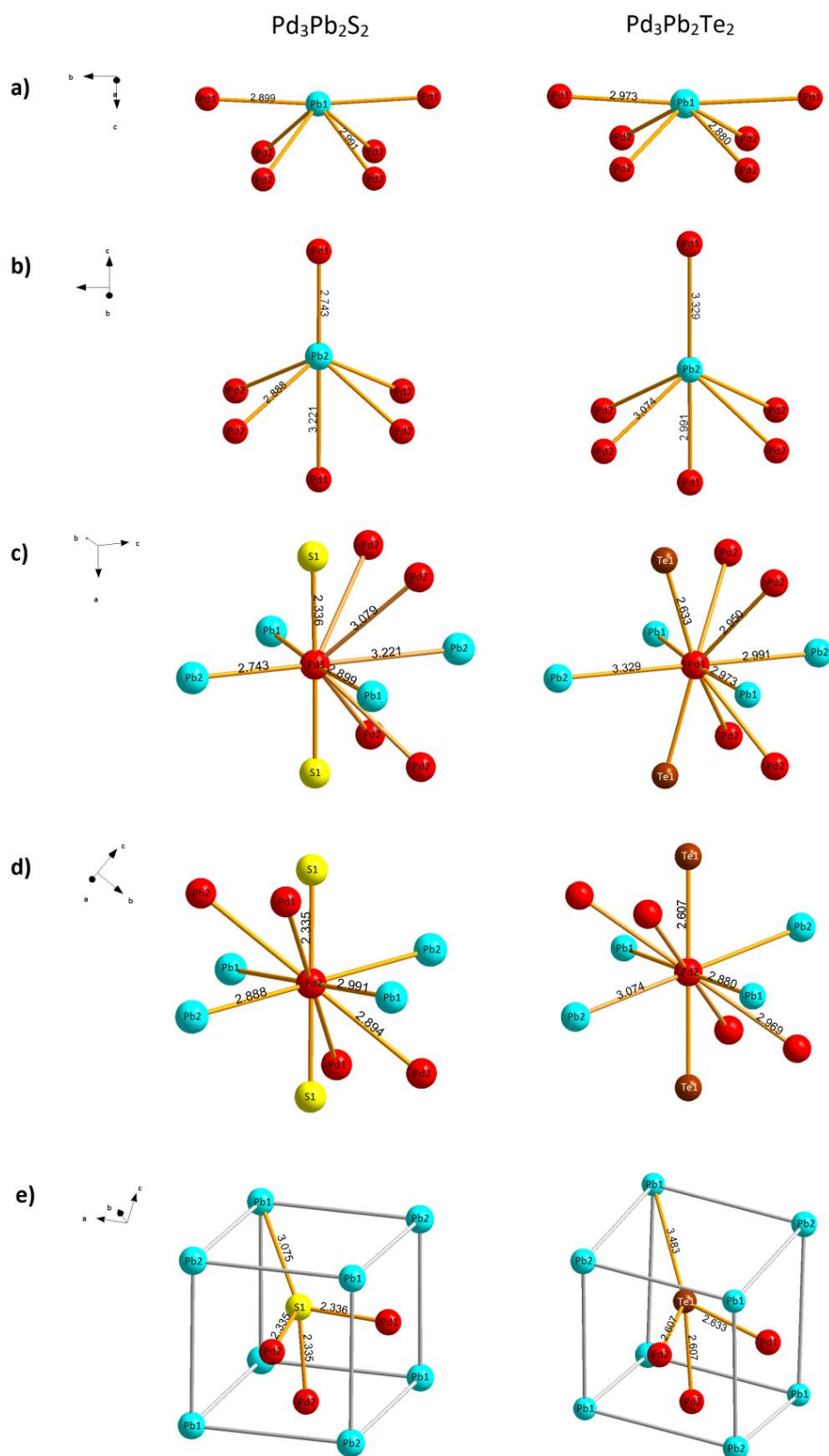


Abbildung 4.3: Koordinationsphären in $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$: a) Pb1, b) Pb2, c) Pd1, d) Pd2, e) verzerrte CsCl-Strukturtyp bestehend aus Pb und Ch. Pd1 und Pd2 besetzen die Hälfte der möglichen Seitenflächen.

fallen um etwa 0,2 Å länger aus als die kürzesten Pd-Pb-Stände, und sind um ca. 0,32 Å länger als die Summe der Metallradien von Palladium ($d_{\text{Pd-Pd}} = 2,752 \text{ Å}$). Es ist daher zu vermuten, dass keine wesentliche Metall-Metall-Wechselwirkung zwischen diesen Atomen vorherrscht.

Die Schwefel-Lage wird von einem Pd1-Atome und zwei Pd2-Atomen als direkte Nachbarn umgeben. In der Literatur sind bei den binären Verbindungen Bindungslängen zwischen 2,285 bis 2,462 Å bekannt. Die vorliegende Werte sind etwas kürzer als die Summe der Kovalenzradien ($d_{\text{Pd-S}} = 2,41 \text{ Å}$), und sind vergleichbar zu denen, welche im tetragonalen PdS ($d_{\text{Pd-S}} = 2,318 - 2,346 \text{ Å}$), oder im orthorhombischen PdS₂ ($d_{\text{Pd-S}} = 2,326 - 2,334 \text{ Å}$) beobachtet wurde. Es ist anzunehmen, dass diese Bindungen einen wesentlichen Anteil zur chemischen Bindung beitragen. In der nächsten Koordinationssphäre wird es von acht Pb-Atomen verzerrt kubisch umgeben. Es ist deutlich aus der idealen, zentralen Position ausgelenkt ist, und weist Abstände zwischen 3,075 bis 3,996 Å auf. Dadurch rückt das Schwefel-Atom näher zu einem der acht Pb-Atome, und bildet ähnlich wie in die Chalkogene in Shanditen eine [3+1]-Koordination. Bei den binären Bleisulfiden sind Bindungslängen zwischen 2,688 bis 3,111 Å bekannt. Für das häufig vorkommende Blei(II)sulfid in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ liegen die die Bindungsabstände bei etwa 2,967 Å und sind damit wesentlich länger als die Summe der Kovalenzradien ($d_{\text{Pb-S}} = 2,51 \text{ Å}$). Aus diesem Grund wird vermutet, dass nur die kürzesten der vorliegenden Pb-S-Abstände als tatsächliche Bindung bezeichnet werden können. In Abbildung 4.3 sind die Koordinationssphären der einzelnen Atomlagen für den Laflammit und für den Pasavait dargestellt. In Tabelle 4.8 und Tabelle 4.9 (auf Seite 90) sind ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel vom Laflammit zusammen mit denen vom Pasavait aufgelistet.

4.2.2. Pd₃Pb₂Se₂

Darstellung und strukturelle Charakterisierung

Die Synthese dieser Shandit-Verbindung erfolgte aus den Elementen bei 600°C und konnte nach 7 Tagen phasenrein in Form von mikrokristallinem Pulver erhalten werden. Die Struktur von Pd₃Pb₂Se₂ wurde von Seidlmayer anhand von Einkristalldaten bestimmt.^[37] In Rahmen dieser Arbeit wurden die synthetisierten Shandite mit Einkristallmodell über die Rietveld-Methode verfeinert. Die Messung wurde in einer Kapillare (Ø = 0,3mm, Duranglas) mit

einer verdünnten Probe mit Mo-Strahlung durchgeführt. In Abbildung 4.4 ist das verfeinerte Diffraktogramm mit Differenzplot abgebildet. In Tabelle 4.3 sind die Verfeinerungsparameter und in Tabelle 4.4 sind die Angaben zu den Atomlagen und isotropen Auslenkungsparameter aufgeführt. Die verfeinerte Zelle weist Gitterkonstanten von $a = 5,889(1) \text{ \AA}$, $c = 14,608(1) \text{ \AA}$ und $V = 428,70(2) \text{ \AA}^3$ auf. Die Rechnung konvergierte zu Gütefaktoren von $R_{\text{obs}} = 3,23$, $wR_{\text{obs}} = 3,85$ und $\text{GOF} = 1,96$.

Bei den gemessenen bleihaltigen Shanditen $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ und $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ mit Cu-Strahlung war zu beobachten, dass die Reflexe bei niedrigen 2θ -Werten alle zu geringe Intensitäten aufweisen, was sich besonders deutlich am $[024]$ -Reflex auswirkt. Die Reflexe bei höheren 2θ -Winkeln weisen im Gegensatz dazu zu hohe Intensitäten auf, weswegen vermutet wird, dass es teilweise durch die Absorption bedingt ist. Die Diffraktogramme mit Mo-Strahlung weisen im Vergleich dazu keine massiven Intensitätsunterschiede zum Einkristallmodell auf. Dieses Intensitätsproblem ließ sich entgegen der Erwartungen nicht alleine durch eine zylindrische Absorptionskorrektur nach einer Kapillarenmessung beheben.

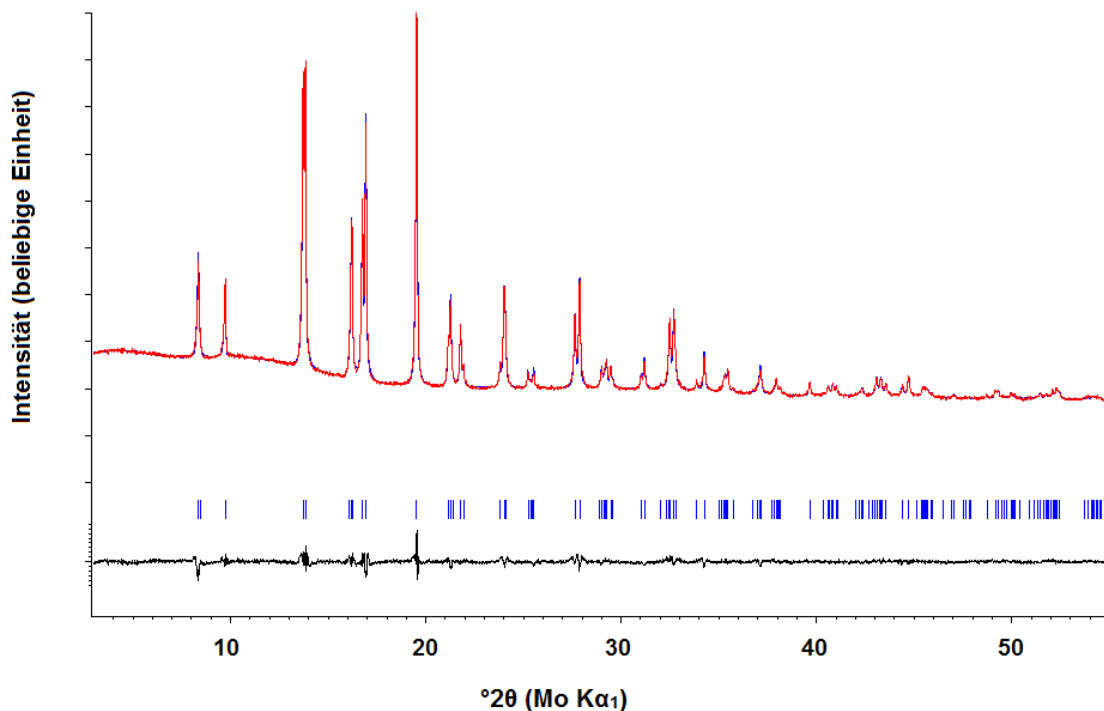


Abbildung 4.4: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$.

Die Absorptionskoeffizienten bei Cu-Strahlung für den Laflammit, Shandit und Pasavait fallen mit $69,31 \text{ mm}^{-1}$, $78,71 \text{ mm}^{-1}$ und $68,92 \text{ mm}^{-1}$ vergleichbar groß aus. Im Gegensatz zu dem Shandit konnte aber bei der Schwefel- und der Tellur-Verbindung keine wesentlichen

Unterschiede bezüglich der Intensitätsverhältnisse zwischen Flachproben- und Kapillarenmessung bei Cu- und Mo-Strahlung festgestellt werden. Es ist unklar, wieso nur beim Shandit diese deutlichen Intensitätsunterschiede festzustellen sind (Abbildung 4.5).

Tabelle 4.3: Parameter der Rietveld-Verfeinerung von Pd₃Pb₂Se₂.

Summenformel	Pd ₃ Pb ₂ Se ₂
Molare Masse pro FE / g·mol ⁻¹	891,5
Theoretische Dichte / g·cm ⁻³	10,123
Raumgruppe, Z	$R\bar{3}m$ (148), 3
a / Å	5,889(1)
c / Å	14,608 (1)
V / Å ³	438,70(2)
Diffraktometer	Stoe Stadi P
Strahlung	Mo-K α_1 , $\lambda = 0,7093$ Å
Messbereich in 2θ	3 - 55°
Messgeometrie	Kapillare d = 0,3 mm
Cutoff für FWHM	20
GU	-40,76836
GW	0,37509
LX	8,799116
Berar-Baldinozzi	Asym1 = -0,662431 Asym2 = 1,580632 Asym3 = -0,240834 Asym 4 = 0,521419
Nullpunkt	0,0042
R_{obs}	3,23
wR_{obs}	3,85
GOF	1,96

Tabelle 4.4: Atomlagen, Besetzungs- und isotrope Auslenkungsparameter in Pd₃Pb₂Se₂.

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	B _{iso}
Pb1	3a	1	0	0	0	0,022(1)
Pb2	3b	1	0	0	1/2	0,020(1)
Pd	9e	1	1/2	0	0	0,021(1)
Se	6c	1	0	0	0,212(1)	0,016(1)

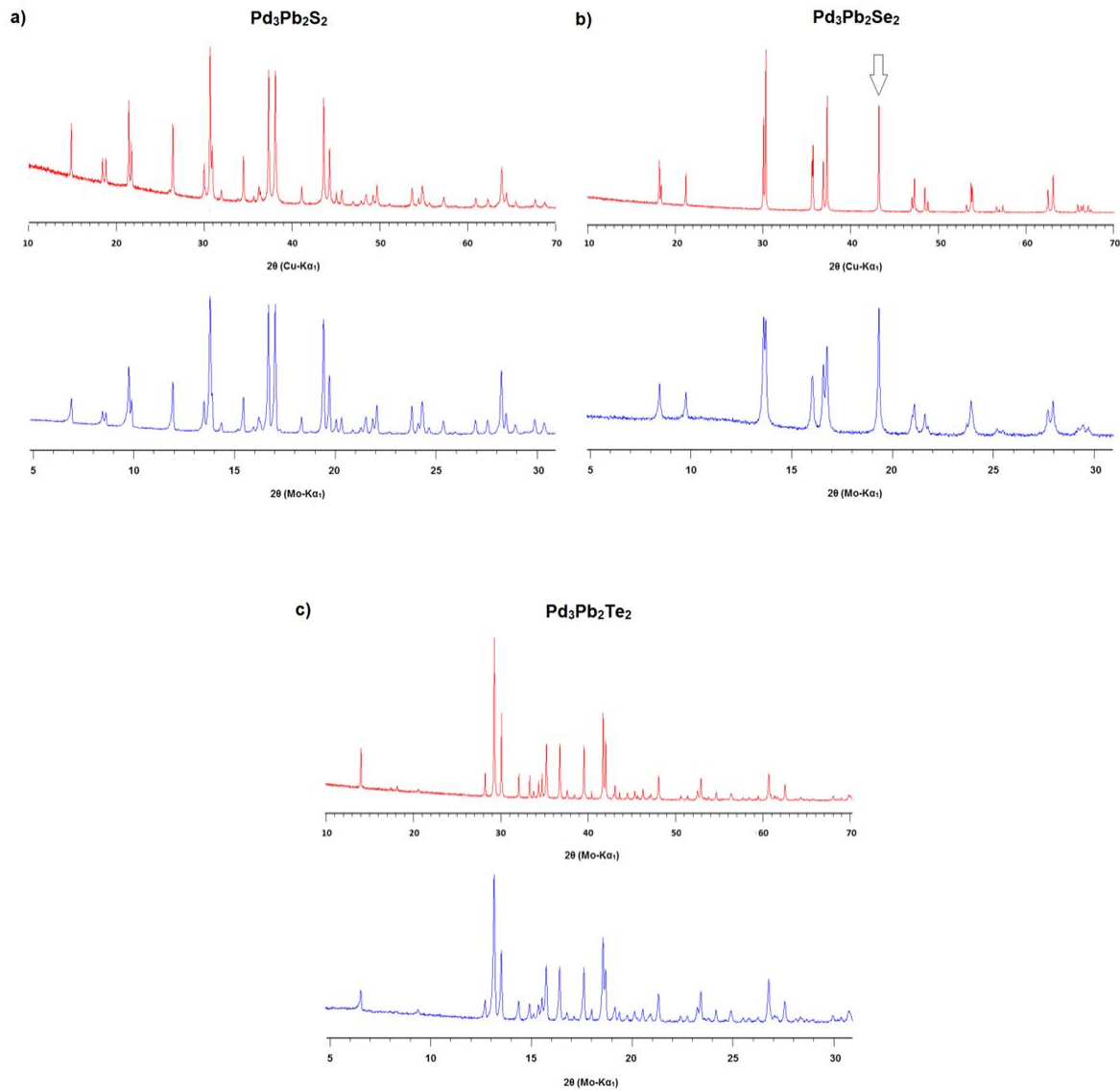


Abbildung 4.5: Vergleich der Reflexintensitäten zwischen Cu- (rot) und Mo-Strahlung (blau) beim a) Laflammit, b) Shandit und c) Pasavait. Der Pfeil markiert den [024]-Reflex beim Shandit.

Struktur

Die Shandit-Struktur besitzt vier kristallographisch unterschiedliche Atome, von denen das Übergangsmetall eine (9e) und das Hauptgruppenelement 2 Atomlagen (3a und 3b) besetzen. Hierbei handelt es sich um vollständig definierte Lagen, so dass die entsprechenden x -, y -, z -Werte festgelegt sind. Das Chalkogenatom sitzt auf einer 6c-Lage, und weist einen variablen z -Parameter auf. Die strukturellen Unterschiede zwischen den Shanditen werden maßgeblich nur durch diesen Parameter und durch das a/c -Verhältnis bestimmt.

Im Rahmen des HAP-Konzeptes bilden die Bleiatome die kubisch primitive Zelle mit einem Schwefelatom in zentraler Position. Die Übergangsmetalle besetzen die Hälfte aller möglichen Seitenflächen in einer Art und Weise, so dass senkrecht zur Raumdiagonale der pseudokubischen Zelle (entspricht c -Achse der hexagonalen Zelle) Schichten an Übergangsmetallatomen gebildet werden. Diese formen zusammen mit dem Pb1 auf der $3a$ -Lage die charakteristischen Kagomé-Ringe.

Die Hauptgruppenatome auf beiden Lagen werden von 6 Übergangsmetallatomen umgeben, wobei das Pb1-Atom auf der $3a$ -Lage hexagonal planar und das Pb2-Atom auf der $3b$ -Lage trigonal antiprismatisch von Pd-Atomen mit ähnlichen Bindungslängen ($d_{\text{Pb1-Pd1}} = 2,944 \text{ \AA}$; $d_{\text{Pb2-Pd1}} = 2,969 \text{ \AA}$) umgeben werden. Im Gegensatz zu dem Blei-Atom auf der $3a$ -Lage werden die Pb2-Atome auf der $3b$ -Lage von zwei weiteren Selen-Atomen ($d_{\text{Pb2-Se1}} = 3,095 \text{ \AA}$) umgeben. Auf der Pb1-Lage betragen die Abstände zu den nächsten Selen-Atomen $3,463 \text{ \AA}$ und können somit als Bindung ausgeschlossen werden.

Das Übergangsmetall wird von zwei Chalkogenatomen ($d_{\text{Pd1-Se1}} = 2,458 \text{ \AA}$), vier Hauptgruppenmetallatomen ($d_{\text{Pb1-Pd1}} = 2,944 \text{ \AA}$; $d_{\text{Pb2-Pd1}} = 2,969 \text{ \AA}$) und vier weiteren Übergangsmetallatomen ($d_{\text{Pd1-Pd1}} = 2,944 \text{ \AA}$) umgeben. Die Struktur kann alternativ über diese $[MA_4Ch_2]$ -Oktaeder beschrieben werden, welche über gemeinsame Flächen und Ecken zu einem 3-dimensionalen Netz verbunden sind. Im Gegensatz zu der idealisierten Struktur aus dem HAP-Konzept liegen die Chalkogen-Atome bei den Shanditen nicht perfekt im Zentrum, so dass die resultierenden $[A_4Ch_2]$ -Oktaeder verzerrt vorliegen. Hierbei besetzen die Chalkogen-Atome die beiden axialen Positionen, und die Pb1- und Pb2-Atome bilden alternierend den äquatorialen Vierring. Diese Abweichung äußert sich dadurch, dass die perfekt lineare Se1-Pd1-Se -Kette in der A_4 -Ebene zu den Pb2-Atomen ausgelenkt ist. D.h. der Winkel zwischen Se1-Pd1-Pb1 ist weiterhin rechtwinklig, während die Winkel zwischen Se1-Pd1-Pb2 bei $78,688^\circ$ bzw. $101,312^\circ$ liegen. Die Stärke der Verzerrung in reellen Shandit-Verbindungen lassen sich auf dieser Weise mit diesem Winkel ausdrücken. Da das Chalkogen-Atom nicht perfekt im Zentrum liegt, rückt es näher zu einem der acht Pb-Atome, die die pseudokubische Zelle aufbauen. Zusammen mit den drei Palladiumatomen ($d_{\text{Pd1-Se1}} = 2,458 \text{ \AA}$) und diesem Blei-Atom ($d_{\text{Pb2-Se1}} = 3,062 \text{ \AA}$) bilden sie eine trigonale pyramidale Koordination. Die vorliegenden Daten aus Pulverdiffraktogrammen stimmen gut mit den Einkristalldaten überein und unterscheiden sich bei den Bindungslängen im dritten Nachkommabereich.

Tabelle 4.5: Vergleich von ausgewählten Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in Pd₃Pb₂Se₂ mit den Einkristalldaten^[37].

Bindung d	Pulver	Einkristall
Pb1-Pd1	2,944(1)	2,944
Pb2-Pd1	2,969(1)	2,968
Pb2-Se1	3,095(2)	3,095
Pd1-Se1	2,458(1)	2,455
Winkel α	Pulver	Einkristall
Pd1-Pb1-Pd1	180	180
Pd1-Pb1-Pd1	120	120
Pd1-Pb1-Pd1	60	60
Pd1-Pb2-Pd1	180,0(5)	179,98
Pd1-Pb2-Pd1	120,56(1)	120,54
Pd1-Pb2-Pd1	59,44(1)	59,46
Pb1-Pd1-Pb1	180	180
Pb1-Pd1-Pb2	90	90
Pb2-Pd1-Se1	78,69(3)	78,75

4.2.3. Pd₃Pb₂Te₂

Darstellung und strukturelle Charakterisierung

Die Verbindung wurde aus elementarem Palladium zusammen mit Blei(II)-Tellurid in Form von Presslingen bei 400°C in einem Zeitraum von zwei Wochen synthetisiert. Im Gegensatz zu der Literaturvorschrift wurde die Reaktion durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur und nicht durch Abschrecken beendet. Die Verbindung konnte nicht vollständig phasenrein synthetisiert werden, sondern weist wie in der Literatur Spuren an hexagonalem PdTe (*P*6₃/*mmc*, 194) auf.

Die Charakterisierung erfolgte durch Röntgenpulverdiffraktometrie mit Mo-Strahlung. Das Pulverdiffraktogramm weist neben den Pasavait-Reflexen zwei weitere Signale bei 18,29° und 19,68° auf, welche PdTe zugeordnet werden können. Laut Verfeinerung liegt der Phasenanteil der Nebenphase bei etwa 5,3%. Pd₃Pb₂Te₂ lag als Hauptphase vor und konnte mit Gitterparametern von $a = 8,599(1)$ Å, $b = 5,938(1)$ Å, $c = 6,320(1)$ Å und einem Volumen von $V = 322,7(1)$ Å³ verfeinert werden. Die Verfeinerung konvergierte zu Gütefaktoren von $R_{\text{obs}} = 4,13$, $wR_{\text{obs}} = 3,37$ und $\text{GOF} = 0,97$. Das verfeinerte Diffraktogramm ist in Abbildung

4.6 dargestellt. Die Parameter aus den Verfeinerungen sind in Tabelle 4.6 und die Angaben zu den Lage- und isotropen Auslenkungsparametern sind in Tabelle 4.7 aufgelistet.

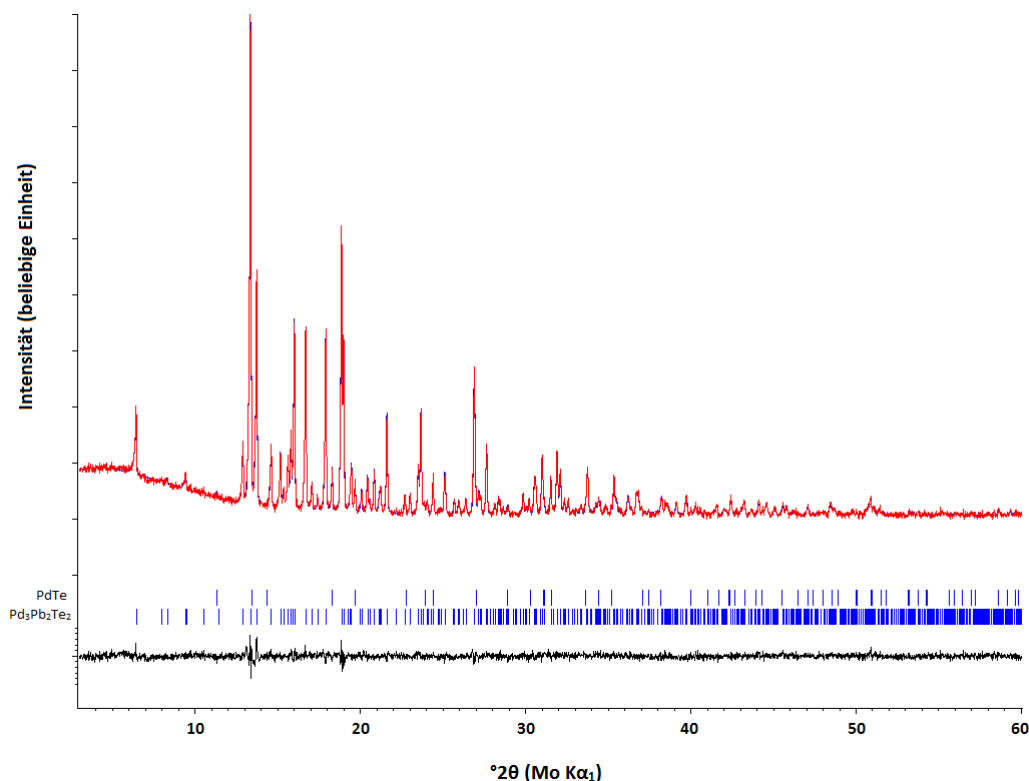


Abbildung 4.6: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Te}_2$.

Struktur

Der Pasavait kristallisiert isotyp zum Laflammit, und weist formal betrachtet ähnliche strukturelle Merkmale auf. Da die relativen Koordinaten der Atomlagen allerdings um bis zu 0,08 abweichen, weisen die beiden Strukturen einige Unterschiede auf, die im nächsten Abschnitt erörtert werden. In Tabelle 4.8 sind die mit der Rietveld-Methode erhaltenen Bindungsabstände des Pasavaits den Literaturwerten und denen des Laflammits gegenübergestellt. Die verfeinerten Werte stimmen gut mit denen aus der Literatur überein. Die maximalen Unterschiede in den Bindungslängen belaufen sich auf $< 0,009 \text{ \AA}$.

Tabelle 4.6 Parameter der Rietveld-Verfeinerung von Pd₃Pb₂Te₂.

Pd ₃ Pb ₂ Te ₂	
Molare Masse pro FE / g·mol ⁻¹	988,8
Theoretische Dichte ρ / g·cm ⁻³	10,1764
Raumgruppe, Z	<i>Pmmn</i> z (59), 2
<i>a</i> / Å	8,599(1)
<i>b</i> / Å	5,938(1)
<i>c</i> / Å	6,320(1)
$\alpha = \beta = \gamma$ / °	90
<i>V</i> / Å ³	322,7(1)
Diffraktometer	Stoe Stadi P
	Mo-K α_1 , λ = 0,7093 Å
Messbereich in 2θ	3 - 60°
Messgeometrie	Flachprobenhalter
Cutoff für FWHM	12
GU	131,5357
GW	18,55793
LX	2,612304
Axiale Divergenz S/L=H/L	0,022626
Nullpunkt	-0,0070
Phasenanteil	94,7%
<i>R</i> _{obs}	4,13
<i>wR</i> _{obs}	3,37
GOF	0,97

Tabelle 4.7: Atomlagen, Besetzungs- und isotrope Auslenkungsparameter in Pd₃Pb₂Te₂.

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	B _{iso}
Pb1	2 <i>b</i>	1	1/4	3/4	0,808(1)	0,014(1)
Pb2	2 <i>a</i>	1	1/4	1/4	0,256(1)	0,017(1)
Pd1	2 <i>a</i>	1	1/4	1/4	0,783(1)	0,017(1)
Pd2	4 <i>c</i>	1	0	0	0	0,016(1)
Te	4 <i>f</i>	1	0,956 (1)	1/4	0,666(1)	0,014(2)

Vergleich von Laflammit und Pasavait

Die Unterschiede zwischen den beiden Mineralien liegt in der Abweichung der [PdPb₄Ch₂]-Polyeder von der idealen Oktaeder-Symmetrie, welche beim Pasavait viel stärker verzerrt vorliegen. Das lässt sich unter anderen an den *Ch*-Pd-Pb-Winkeln erkennen, der im idealen Fall bei 90° liegt. Beim Laflammit nehmen diese Winkel Werte zwischen 80-100° an, bei Pasavait liegen diese hingegen bei 73-107°. Ebenfalls maßgeblich für die Verzerrung ist die Abweichung von der perfekt pseudokubischen Pb-Teilstruktur, welche sich durch die unterschiedlichen Pb-Pb-Abständen äußert. Für den Laflammit liegen die Pb1-Pb2-Abstände

zwischen $d_{\text{Pb1-Pb2}} = 4,078 \text{ \AA}$ und $4,228 \text{ \AA}$, für den Pasavait fallen diese mit $d_{\text{Pb1-Pb2}} = 4,111 \text{ \AA}$ bis $4,569 \text{ \AA}$ noch uneinheitlicher aus. Die Stärke der Verzerrung gegenüber dem kubischen Modell kann auch anhand der Pd-Ch-Pd-Winkel festgestellt werden. Bei einem Würfel ist der Winkel zwischen zwei benachbarten Seitenflächen mit dem Zentrum rechtwinklig. Für den Laflammit wurden hier Winkel von $76,6^\circ$ und $82,5^\circ$ bestimmt; beim Pasavait liegen sie bei $68,5^\circ$ und $69,3^\circ$. Die Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 4.8 und 4.9 aufgelistet. Die starke Verzerrung führt im Pasavait dazu, dass die Pd1-Atome nicht mehr linear von den Chalkogenatomen umgeben werden, sondern einen Te1-Pd1-Te1-Winkel von $147,4^\circ$ bilden (Abbildung 4.3c). Beim direkten Vergleich der Koordinationspolyeder der Blei-Lagen zwischen den beiden Mineralien fällt auf, dass die Blei-Palladium-Abstände invertiert sind. Zwar liegen die Pd1-Atome weiterhin in einer [5+1]-Koordination vor, aber die nächsten Pb2-Atome sind nicht mehr dieselben wie beim Laflammit (Abbildung 4.3c). Des Weiteren führt diese Invertierung bei Pd1-Atom dazu, dass beim Pasavait die Abstände zwischen den Schichten größer sind als die entsprechenden Abstände in den Schichten. Demnach ist es beim Pasavait eher gerechtfertigt von einer Schichtstruktur zu bezeichnen als beim Laflammit.

Tabelle 4.8: Vergleich der Bindungswinkeln in $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Ch}_2$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Te}$)
mit den Literaturwerten^[36] (Angaben in $^\circ$)

Bindungswinkel	$\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$	$\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Te}_2$	$\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Te}_2^{[36]}$
Pd1-Pb1-Pd2	63,0(1)	60,5(1)	60,5
Pd2-Pb1-Pd2	57,9(1)	62,1(1)	62
	86,4(1)	96,6(1)	96,4
Pd1-Pb2-Pd2	119,8(1)	121,8(1)	121,9
	60,2(1)	57,8(1)	58,1
Ch1-Pd1-Pb1	90,0(1)	90,9(1)	90,8
Ch1-Pd1-Pb2	89,5(1)	73,7(1)	73,7
	90,5(1)	106,3(1)	106,3
Ch1-Pd2-Pb1	87,8(1)	86,5(1)	86,6
	92,2(1)	93,5(1)	93,4
Ch1-Pd2-Pb2	80,7(1)	75,4(1)	75,3
	99,3(1)	104,6(1)	104,8
Pd-Ch1-Pd2	82,5(2)	68,5(1)	68,5
	76,6(1)	69,4(1)	69,3

Tabelle 4.9: Vergleich der Abstände in $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Ch}_2$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Te}$) mit den Literaturwerten^[36] (Angaben in Å).

Bindung	Anzahl	$\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$	$\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Te}_2$	$\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Te}_2$ ^[36]
Pb1-Pd1	2x	2,896(1)	2,973(1)	2,973
Pb1-Pd2	4x	2,991(1)	2,880(1)	2,883
Pb2-Pd1	1x	2,743(5)	3,329(5)	3,320
Pb2-Pd1	1x	3,221(5)	2,991(5)	2,998
Pb2-Pd2	4x	2,888(1)	3,074(1)	3,076
<i>Ch</i> 1-Pd1	2x	2,336(5)	2,633(2)	2,636
<i>Ch</i> 1-Pd2	2x	2,335(5)	2,607(2)	2,610

Vergleich Laflammit mit Shandit und Parkerit

Neben dem Grad der Verzerrung zum idealisierten Modell unterscheiden sich die beiden Strukturmodelle durch die unterschiedlich besetzten Seitenflächen, wodurch die Konnektivität der resultierenden $[\text{MA}_4\text{Ch}_2]$ -Polyeder unterscheiden (Abbildung 4.8). Diese Konnektivität lässt sich anschaulich durch den Verlauf der *M-Ch*-Bindungen in der Elementarzelle visualisieren. Sie geben vor, wie Metallatome in der Elementarzelle zueinander orientiert sind. In Abbildung 4.7 sind die Pd-*Ch*-Stränge in den jeweiligen 2x2x2-Zellen für den Shandit, den monoklinen Parkerit, den kubischen Parkerit und den Laflammit abgebildet. Die 3-dimensionalen Raumnetzstrukturen lassen sich aus dem Verlauf der *M-Ch*-Stränge in allen Raumrichtungen durch die pseudokubische Zelle erkennen. Der Laflammit weist Ähnlichkeiten zum monoklinen Parkerit auf, und bilden beide formal Schichten aus tetragonalen $[\text{MA}_4\text{Ch}_2]$ -Bipyramiden, die voneinander durch verbrückende Bipyramiden verbunden werden. Die beiden Strukturtypen unterscheiden sich durch die relative Orientierung der verbrückenden Einheiten. Das Verhältnis zwischen Bipyramiden, die die Schichten aufbauen, und die jene miteinander verbrücken, beträgt in beiden Fällen 2:1. Beim monoklinen Parkerit sind diese untereinander über gemeinsame Kanten verbrückt und bilden senkrecht zur Schicht eine *abab*-Stapelung. Beim Laflammit sind sie über gemeinsame Ecken verbunden, und bilden senkrecht zur Schicht eine Kette (Abbildung 4.8). Abgesehen davon sind die Abstände zwischen den Schichten beim monoklinen Parkerit größer als in den Schichten. Er ist somit dem Pasavait ähnlicher als dem Laflammit.

In gewisser Weise kann die Laflammit-Struktur als eine Kombination aus der Shandit- und der Parkerit-Struktur erachtet werden, was sich durch eine Kombination der *M-Ch*-Stränge

aus den beiden Strukturtypen in den drei verschiedenen Raumrichtungen durch die pseudokubischen Zelle erkennen lässt (Abbildung 4.7).

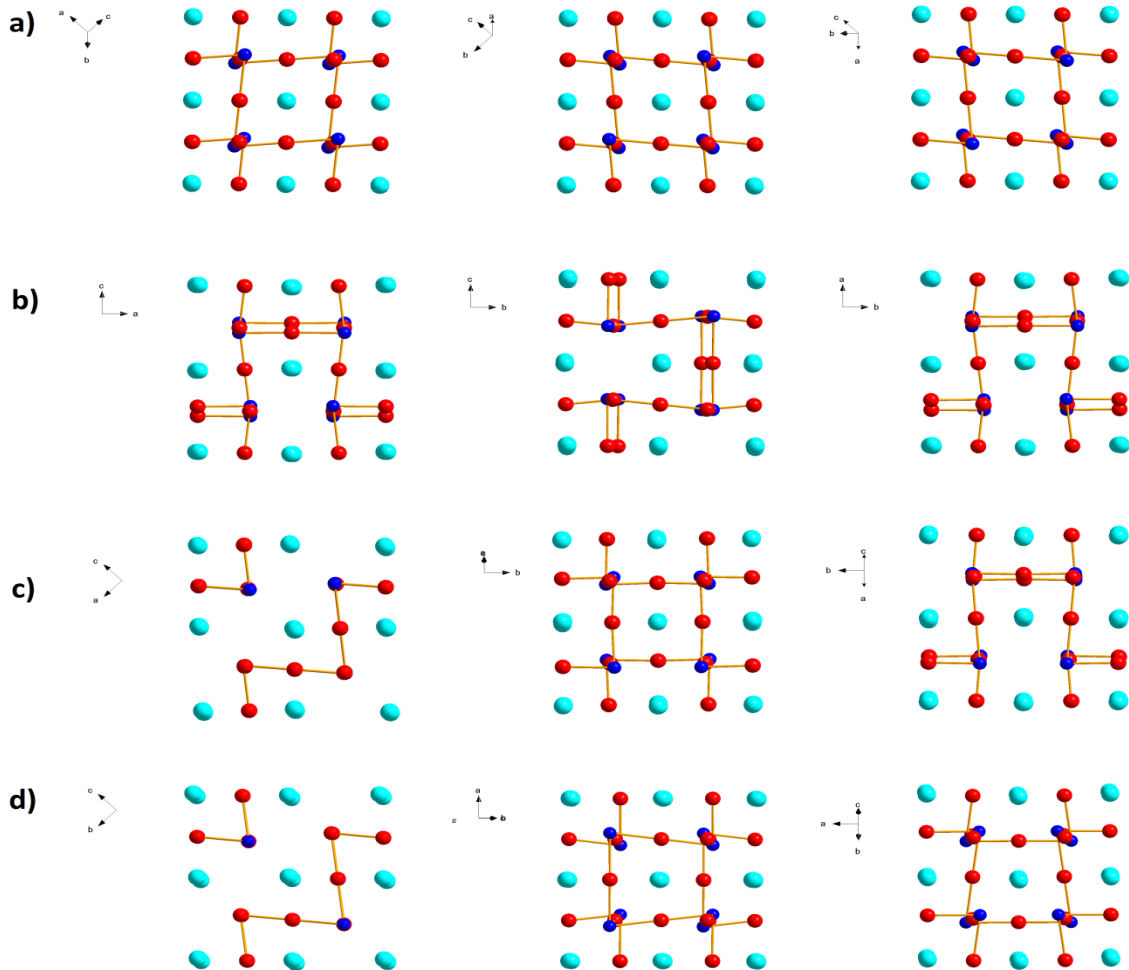


Abbildung 4.7: Verlaufe der *M-Ch*-Stränge durch die drei Raumrichtungen der pseudokubischen $2 \times 2 \times 2$ -Zelle bei verschiedenen HAP-Varianten. a) Shandit, b) kubischer Parkerit, c) monokliner Parkerit, d) Laflammit. Türkis: Hauptgruppenelement, rot: Übergangsmetall, blau: Chalkogen.

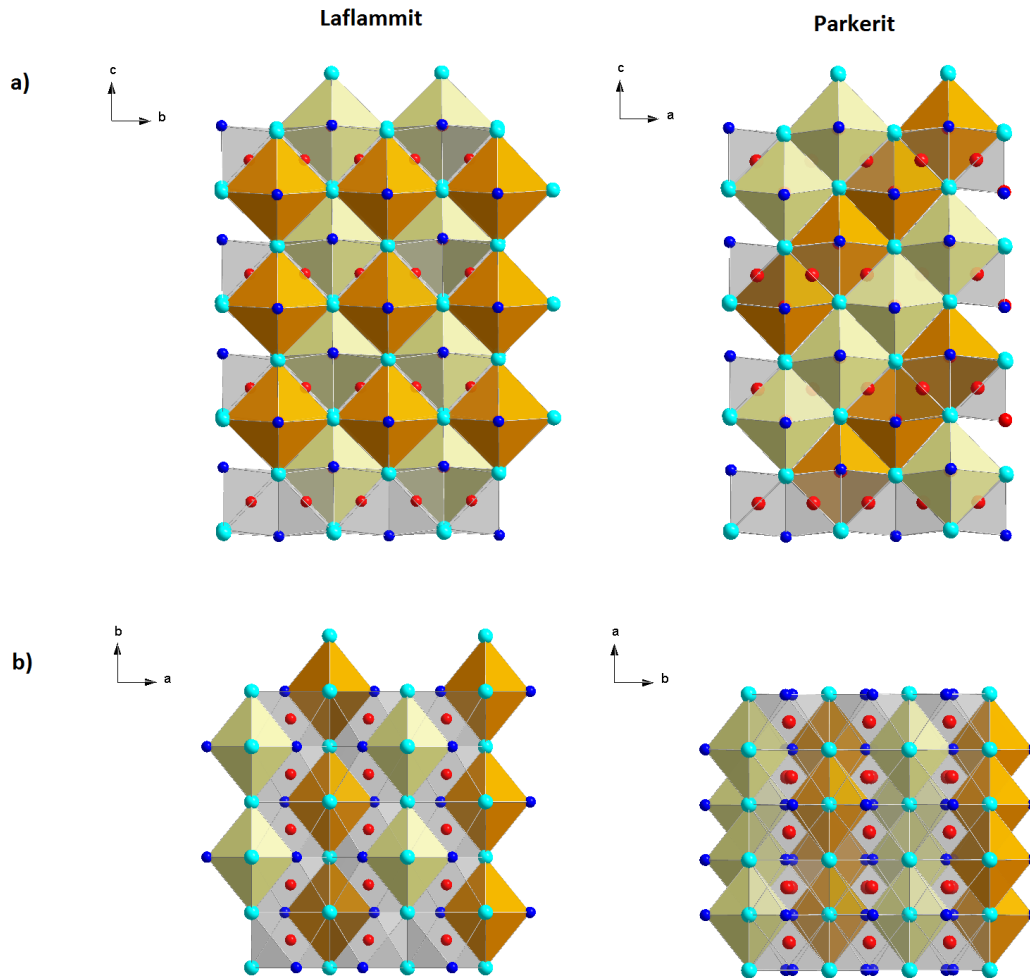


Abbildung 4.8: Unterschiedliche Konnektivität bei Laflammit und Parkerit. a) Blick parallel zu den Schichten. b) Blick senkrecht auf die Schichten. Oktaeder in den Schichten sind in grau, verbrückende Oktaeder in derselben *bc*-Ebene bzw. *ac*-Ebene in den gleichen Farben dargestellt.

4.3. Gruppen-Untergruppen-Beziehung

Der strukturelle Zusammenhang der Laflammit-/Pasavait-Struktur als eine weitere HAP-Ordnungsvariante lässt sich durch die Gruppen-Untergruppenbeziehungen veranschaulichen. In Abbildung 4.9 ist der Bärnighausen-Stammbaum für die Symmetrieabbau ausgehend von der kubischen Perowskitstruktur ($Pm\bar{3}m$, 221) zur orthorhombischen Pasavait-Struktur dargestellt. Im ersten Schritt erfolgt ein translationsgleicher Übergang mit Index 3. Hierbei wird die kubische Symmetrie durch den Wegfall der 3-zähligen Drehachse in ein tetragonales System ($P4/mmm$, 123) überführt, wodurch sich die Übergangsmetalllagen in 2 nicht

äquivalente Lagen aufspalten. Im nächsten Schritt nimmt die Symmetrie des Kristallsystems durch einen translationsgleichen Übergang von Index 2 von tetragonal zu orthorhombisch ($Cmmm$, 65) ab. Danach folgt mit einem klassengleichen Übergang des Index 2 die Verdopplung der Elementarzelle, wodurch sich die Hauptgruppenmetalle auf zwei verschiedene Lagen und die Übergangsmetallatome insgesamt auf drei Lagen aufspalten ($Immm$, 71). Im letzten Schritt wird die geordnete Halbbesetzung der Seitenflächen durch die Übergangsmetallatome durch einen klassengleichen Übergang der Index 2 abgeschlossen. Dadurch werden die sechs potentiellen Positionen an den Seitenflächen von vier

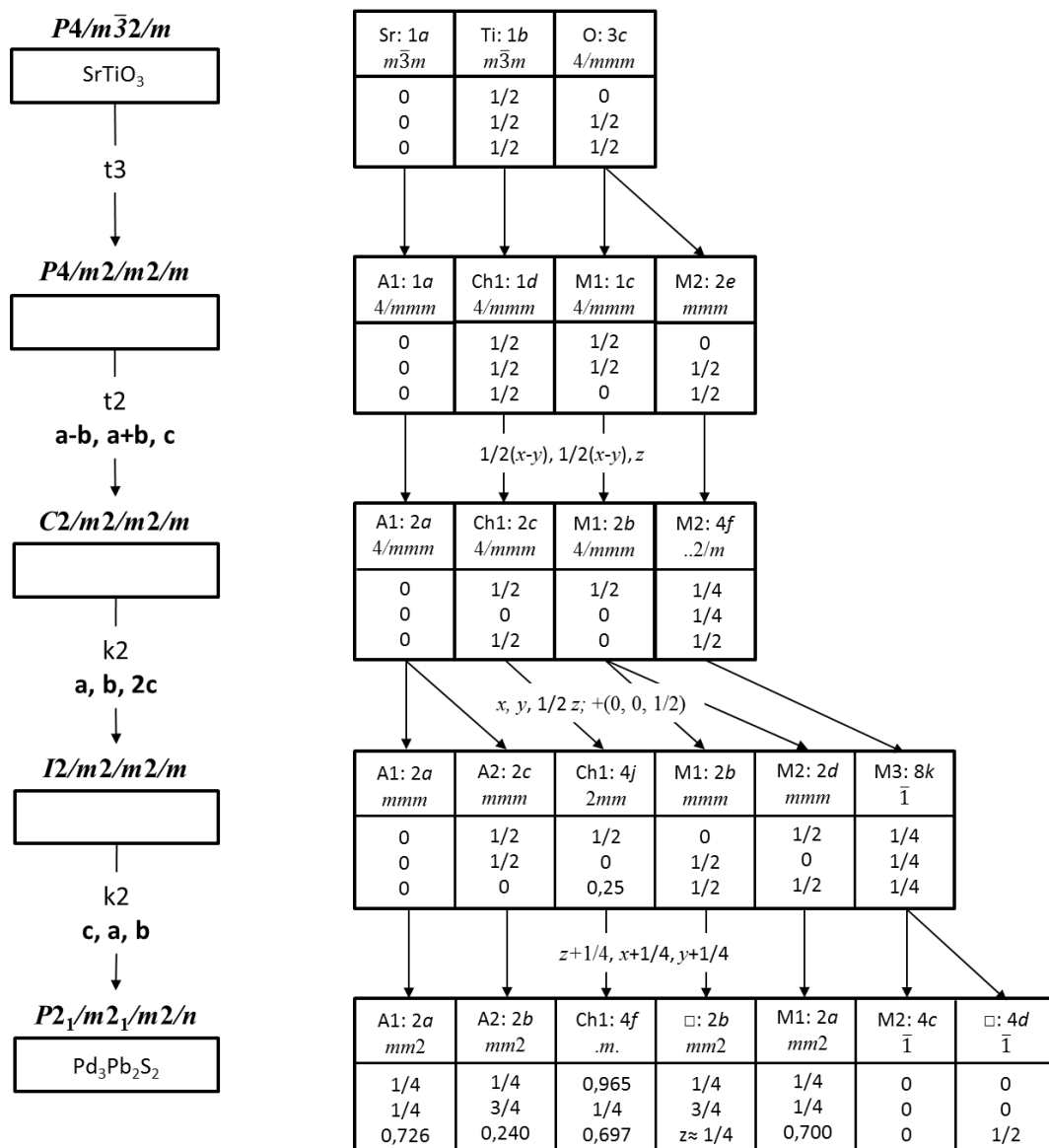


Abbildung 4.9: Gruppen-Untergruppen-Beziehung zwischen dem Perowskit SrTiO₃ und der HAP-Ordnungsvariante Pd₃Pb₂S₂.

unterschiedlichen Lagen (2a, 2b, 4c, 4d) gebildet, von denen der Halbantiperowskit die Hälfte besetzt (2a, 4c).

4.4. Untersuchungen der Mischbarkeit mit $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$

Im folgenden Abschnitt wird die Mischbarkeit zwischen dem Laflammit und dem Shandit untersucht. Diese kann entweder durch die Substitution von Palladium durch Nickel ($\text{Pd}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Pb}_2\text{S}_2$) oder durch die Substitution von Schwefel durch Selen ($\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_{2-x}$) erfolgen. Die Untersuchung wurde in diesem Fall an der Pd-Ni-Reihe mit Schrittgrößen von $x = 0,25$, bzw. $x = 0,125$ in der Nähe von den ternären Endgliedern durchgeführt. Als Ausgangsverbindungen wurden ternäre Edukte im phasenreinen Zustand verwendet und die Mischungsproben in Form von Presslingen bei 450°C und 550°C erhitzt und mehrfach

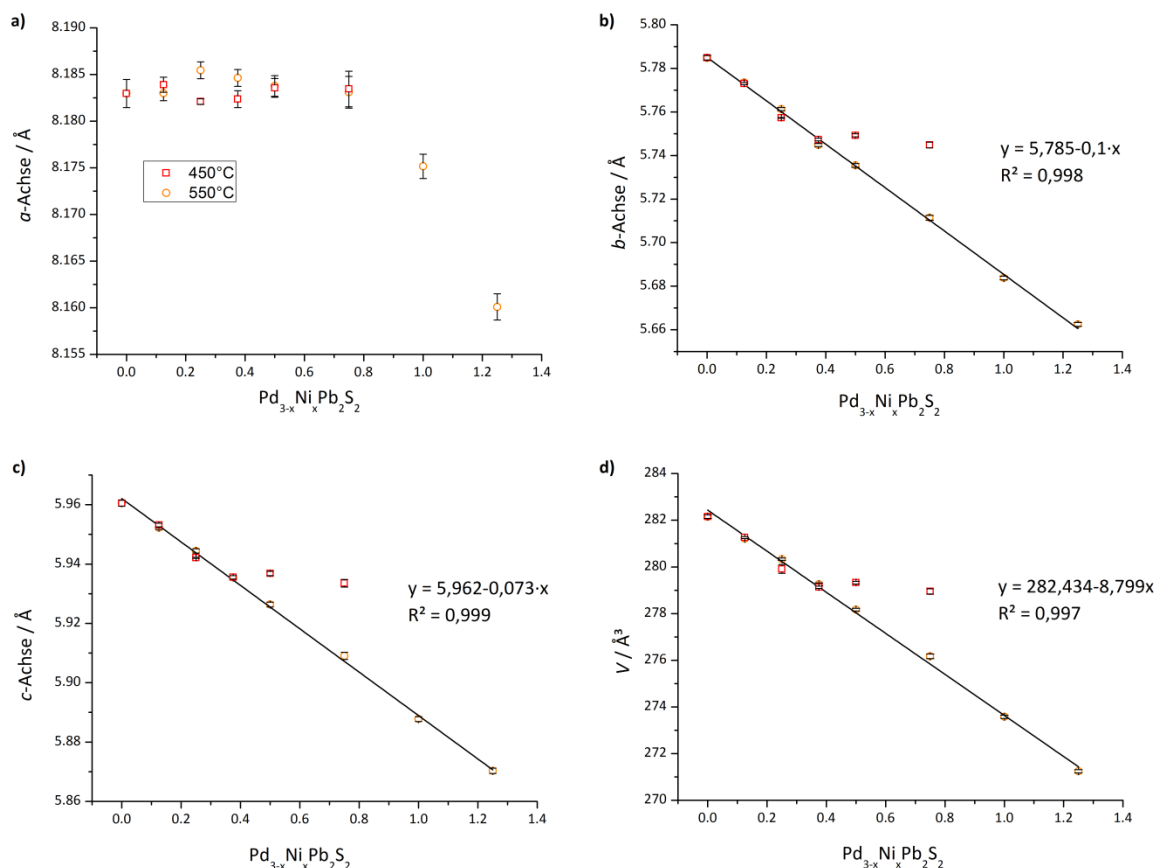


Abbildung 4.10: Verlauf der Gitterkonstanten von $\text{Pd}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Pb}_2\text{S}_2$ für $0 < x < 1,25$ bei 450°C (rot) und 550°C (orange). a) a -Achse, b) b -Achse, c) c -Achse, d) Volumen. Fehlerbalken in 10x Standardabweichung

nachgetempert. Alle Proben wurden nach der Reaktion langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Gitterkonstanten sind im Anhang tabelliert.

Der Laflammit weist bei 450°C keine große Mischbarkeit des Pd gegen Ni auf, so dass bei allen Mischungsproben Nebenphasen in Form von PbPd_3 und PbS (für $x > 0,375$) vorkommen. Der Laflammit liegt für $x < 0,75$ als Hauptkomponente und für $x = 0,75$ als Minoritätskomponente vor. Im Substitutionsbereich $0,75 < x < 1,25$ finden sich weder Laflammit noch Shandite, so dass die Mischungen nur aus binären Phasen bestehen. Durch den Einbau der kleineren Nickelatome nimmt das Volumen hyperbolisch ab und scheint für $x = 0,375$ ein Minimum zu erreichen. Ein ähnliches Verhalten wird auch für die b - und c -Achse beobachtet, wo hingegen die a -Achse innerhalb des Existenzbereichs quasi konstant bleibt (Abbildung 4.10). Die minimalen Gitterkonstanten vom Laflammit für 450° liegen bei $a \approx 8,18 \text{ \AA}$, $b \approx 5,74 \text{ \AA}$ und $c \approx 5,93 \text{ \AA}$ und $V = 279 \text{ \AA}^3$. Im Vergleich dazu lässt sich die

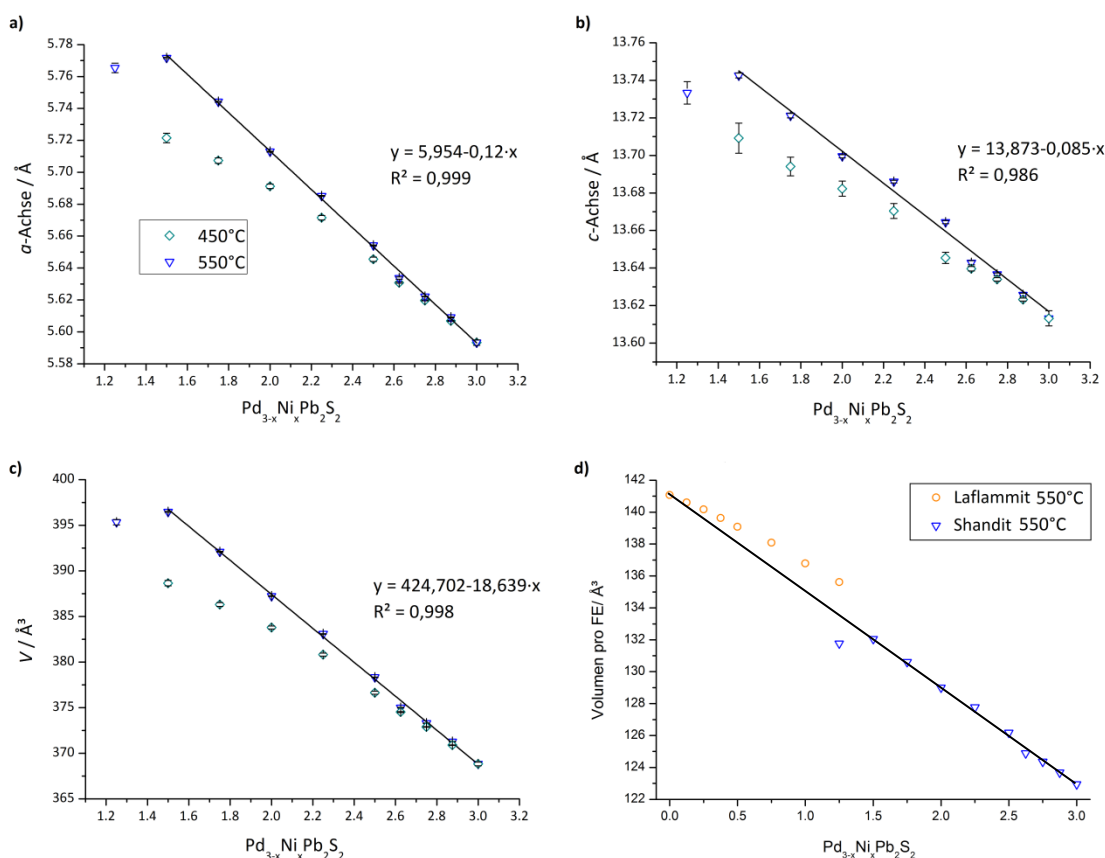


Abbildung 4.11: Verlauf der Gitterkonstanten von $\text{Pd}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Pb}_2\text{S}_2$ für $1,25 < x < 3$ bei 450°C (cyan) und 550°C (blau). a) a -Achse, b) c -Achse, c) Volumen. Fehlerbalken in 10x Standardabweichung. d) Volumen pro Formeleinheit für beide Strukturtypen bei 550°C mit theoretischer Gerade zwischen $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ und $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$.

Shandit-Struktur bei 450°C stärker substituieren. Im Bereich zwischen $2,5 < x < 3$ lagen die Proben einphasig als Shandite und zwischen $1,5 < x < 2,5$ zusammen mit PbS und Pb_3Pd_5 vor. Die Gitterkonstanten steigen zunächst linear an und flachen für $x \leq 2$ zunehmend ab. Die maximal möglichen Gitterkonstanten liegen bei $a \approx 5,76 \text{ \AA}$, $c \approx 13,74 \text{ \AA}$ und $V \approx 396 \text{ \AA}^3$.

Für $T = 550^\circ\text{C}$ entstanden bei allen vorgegebenen Zusammensetzungen entweder eine Verbindung mit Laflammit- oder ein Shandit-Struktur als die Hauptkomponente. Die Substitutionen laufen im Allgemeinen vollständiger und mit einheitlicheren Reaktionsprodukten ab, so dass binäre Verunreinigungen nur in Spuren vorkommen. Der Laflammit lässt sich in dem Bereich $0 \leq x \leq 1,25$ und der Shandit in dem Bereich $1,25 \leq x \leq 3$ als Hauptphase indizieren. Beim Shandit nehmen die Gitterparameter nahezu linear zu, was auf ein Vegard-Verhalten schließen lässt. Die Änderung der Gitterkonstanten erfolgt anisotrop, welches durch die Änderung des c/a -Verhältnisses in der hexagonalen Aufstellung, oder der a' -Achse und der Rhomboeder-Winkel α' in der trigonalen Aufstellung ersichtlich ist. Ausgehend vom reinen Shandit nimmt das c/a -Verhältnis von 2,43 auf 2,38 ab, die a' -Achse von $5,593 \text{ \AA}$ auf $5,765 \text{ \AA}$ und der Rhomboederwinkel α' von $60,3^\circ$ auf $61,2^\circ$ zu. Diese Änderungen führen zu einer Zunahme der Pb-Pb-Abstände von $3,947 \text{ \AA}$ auf $4,040 \text{ \AA}$ und sind anhand der Elementarzelle nachvollzuziehen (Abbildung 4.12.). In der rhomboedrischen Aufstellung besetzen die ÜM-Atome alle Kantenmitten der rhomboedrischen Zelle. Sie liegen alle parallel zu der (111)-Ebene der rhomboedrischen Zelle, so dass die Winkelaufweitung effektiv zu einer räumlichen Trennung der ÜM-Atome in diesen Ebenen führt.

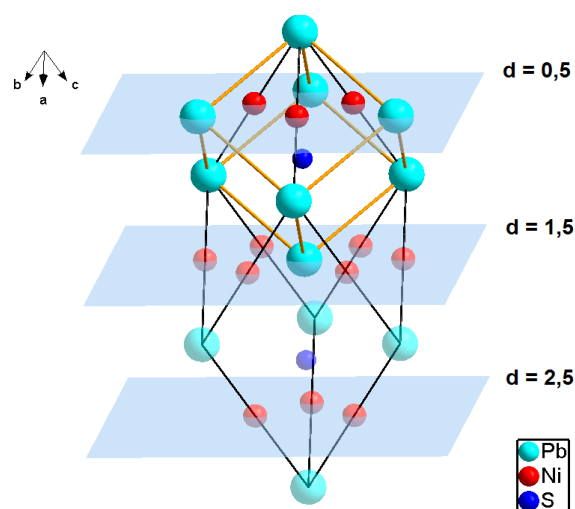


Abbildung 4.12: Shandit in der trigonalen Aufstellung. Länge d entspricht den relativen Abstand der eingezeichneten (111)-Ebenen zur Ursprung. Pseudokubische Zelle in gelb.

In den Pulverdiffraktogrammen spiegelt sich die Entzerrung der pseudokubischen Metrik durch eine stärkere Aufspaltung/Trennung der zufällig überlagerten hkl -Ebenen. Beim reinen $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ beugen z.B. die Netzebenen $(2\bar{1}0)$ bzw. (104) mit Cu-Stahlung bei $31,9^\circ$ bzw. $32,2^\circ$, wohingegen diese im Falle von $\text{Pd}_{1,5}\text{Ni}_{1,5}\text{Pb}_2\text{S}_2$ mit $30,9^\circ$ bzw. $31,6^\circ$ stärker separiert vorliegen.

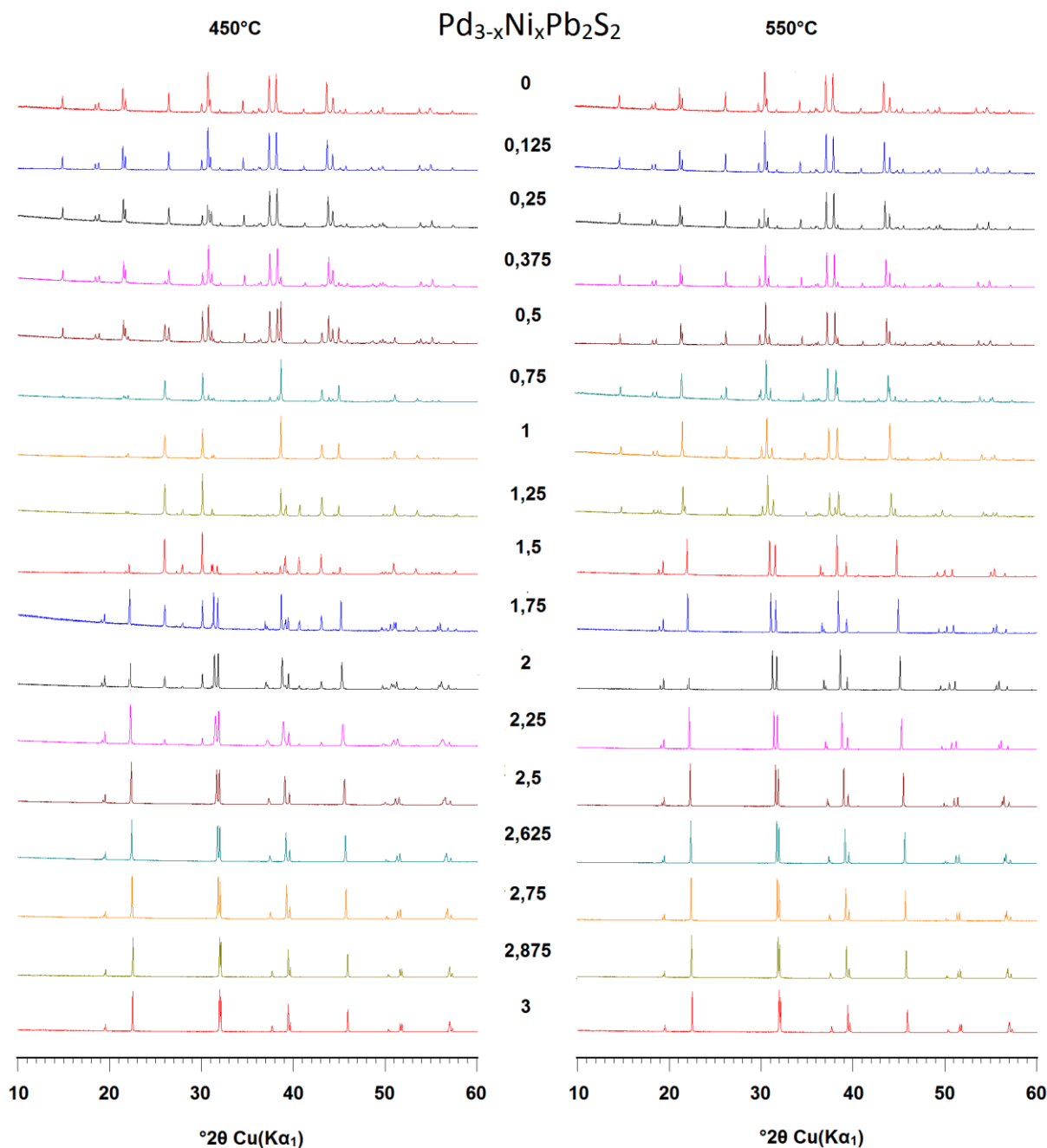


Abbildung 4.13: Pulverdiffraktogramme von $\text{Pd}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Pb}_2\text{S}_2$ bei Synthesetemperaturen von 450°C und 550°C .

Die Änderung der Gitterkonstanten erfolgt auch für den Laflammit anisotrop, und zeigt für die b -, c -Achse und Volumen eine nahezu lineare Abnahme an. Wie bei den Proben bei 450°C pendelt sich die a -Achse im Bereich $0 \leq x \leq 0,75$ zwischen 8,183 - 8,185Å ein und nimmt für $0,75 \leq x \leq 1,25$ weitgehend linear ab. Diese Tendenz bei beiden Temperaturen ist insofern unerwartet, da sie trotz der linearen Abnahme der restlichen Gitterparameter gegen ein Vegard'sches Verhalten spricht. Aufgrund der guten linearen Übereinstimmung der restlichen Parameter und der Reproduzierbarkeit bei beiden Temperaturen ist davon auszugehen, dass es sich bei den Werten nicht um Ausreißer handeln. Der Verlauf der a -Achse deutet einen zweistufigen Prozess an, bei der die Substitution zunächst keinen wesentlichen Einfluss auf die Länge der a -Achse ausübt. Erst ab einer kritischen Menge an Fremdatomen erfolgt eine lineare Abnahme. Die zunächst anisotrope Gitteränderung könnte aus struktureller Sicht mit den Schichten aus kantenverknüpften $[MA_4Ch_2]$ -Oktaeder, die parallel zur ab -Ebene verlaufen, erklärt werden. Diese Oktaeder besitzen zwischen den vier Pb-Atomen ein Paar kurze und ein Paar lange Pb1-Pb2-Bindungen. Während die kürzeren Bindungen in der a -Richtung verlaufen, liegen die längeren Bindungen diagonal zu der bc -Ebene. D.h., wenn die a -Achse konstant bleibt, während die b - und c -Achse linear abnehmen, nähern sich die unterschiedlichen Pb1-Pb2-Bindungen einander an. Dadurch fallen die pseudokubischen Zellen insgesamt symmetrischer aus. Dies Verhalten lässt sich in den Pulverdiffraktogrammen durch eine stärkere Überlagerung der Reflexorte beobachten. So rücken z.B. die hkl -Ebenen (011) und (200), die beim reinen Laflammit mit Cu-Strahlung bei 21,4° und 21,7° liegen, in Folge der Substitution allmählich zusammen, und überlagern sich gegenseitig für $x = 1$ bei 21,7°.

In Abbildung 4.11d ist die Änderung des theoretischen Volumens der pseudokubischen Pb-Zelle widergegeben, welche als Quotient aus dem Volumen pro Formeleinheit berechnet werden kann. Unter der Annahme von gleich großen pseudokubischen Zellen innerhalb der Elementarzelle kann damit die Volumenentwicklung als Folge der Substitution verfolgt werden. Bei beiden Strukturen erfolgt die Volumenveränderung jeder für sich nahezu linear, geht aber nicht ineinander über. Damit kann eine vollständige Mischbarkeit nicht explizit bewiesen werden, so dass eine Mischungslücke zwischen $1,25 < x < 1,50$ möglich ist. Die Tatsache, dass bei den substituierten Shanditen das Volumen pro Formeleinheit auf der gleichen Geraden zwischen dem von reinen $Pd_3Pb_2S_2$ und $Ni_3Pb_2S_2$ liegt, stützt die Vermutung, dass eine vollständige Mischbarkeit existiert. Nur der Verlauf bei den

substituierten Laflammiten weicht von dieser Geraden ab, was möglicherweise durch die zu hohen Temperaturen begründet ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dass mit optimierten Temperaturen diese Werte bei den substituierten Laflammiten auch auf dieser Gerade liegen.

In Anbetracht der beiden Reaktionstemperaturen ist zu folgern, dass bei 450°C die Reaktionstemperatur zu niedrig ist. Zwar lassen sich bereits bei 450°C kleinere Mengen an Fremdatomen in beiden Strukturen einbauen, aber für größere Mengen wird die Aktivierungsenergie nicht erreicht. Da diese Barriere entweder gar nicht oder zu langsam überschritten wird, bilden sich bei höheren Fremdatomanteilen kaum mehr Laflammit oder Shandite. Bezüglich der relativen Stabilitäten scheinen die quinären Mischungen gegenüber den binären Verbindungen thermodynamisch begünstigt zu sein. Sofern die benötigte Aktivierungsenergie für die Bildung vorhanden ist, bleiben die quinären Mischkristalle auch nach langsamem Abkühlen bestehen.

4.5. Thermische Untersuchungen von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$

4.5.1. Hochtemperatur

Die DTA-Messung zeigten beim Aufheiz- und Abkühlvorgänge jeweils zwei deutliche Signale (Abbildung 4.14). Dies deutet aufgrund der ähnlichen Verläufe daraufhin, dass es sich

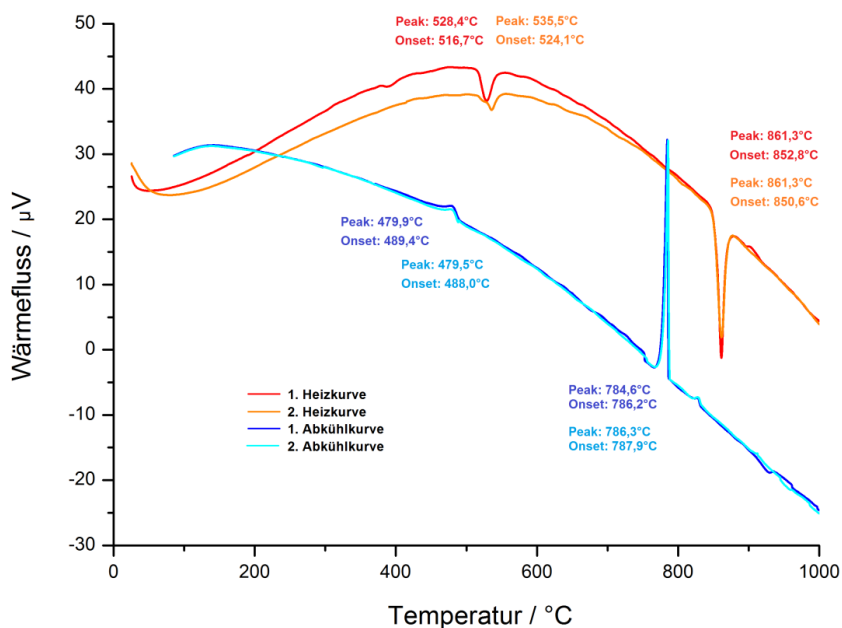


Abbildung 4.14: DTA-Messung von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ von RT bis 1000°C.

bei den Umwandlungen um reversible Vorgänge handelt. Da die anfänglichen Proben für Temperaturen $>500^{\circ}\text{C}$ Verunreinigungen von binären Verbindungen beinhalteten, wurde zunächst angenommen, dass die Signale beim $528,4^{\circ}\text{C}$ bzw. $535,5^{\circ}\text{C}$ durch die thermische Zersetzung des Laflammit zustande kommen, und dementsprechend die Verbindung bei $479,9^{\circ}\text{C}$ bzw. $479,5^{\circ}\text{C}$ rekristallisiert. Unklar waren hingegen die nachfolgenden Signale bei ca. 860°C und 780° . Sofern binäre Zersetzungsprodukte nach $\sim 530^{\circ}\text{C}$ vorliegen würden, wären zwei unterschiedliche Schmelz- und Rekristallisationstemperaturen eher wahrscheinlich. Das Pulverdiffraktogramm der gemessenen DTA-Probe zeigte fast ausschließlich den Laflammit, und bestätigte eine reversible Phasenumwandlung. Um genauer aufzuklären, in was sich der Laflammit bei ca. 530°C zersetzt, wurden *in situ* P-XRD-Messungen durchgeführt. Die Verbindung wurde in 100°C -Schritten bis 600°C erhitzt und nach dem Abkühlen bei Raumtemperatur erneut gemessen. In der Nähe des Phasenübergangs wurden die Temperaturintervalle auf 50°C -Schritte verkürzt. In Abbildung 4.15 sind die Diffraktogramme bei den relevanten Temperaturen abgebildet.

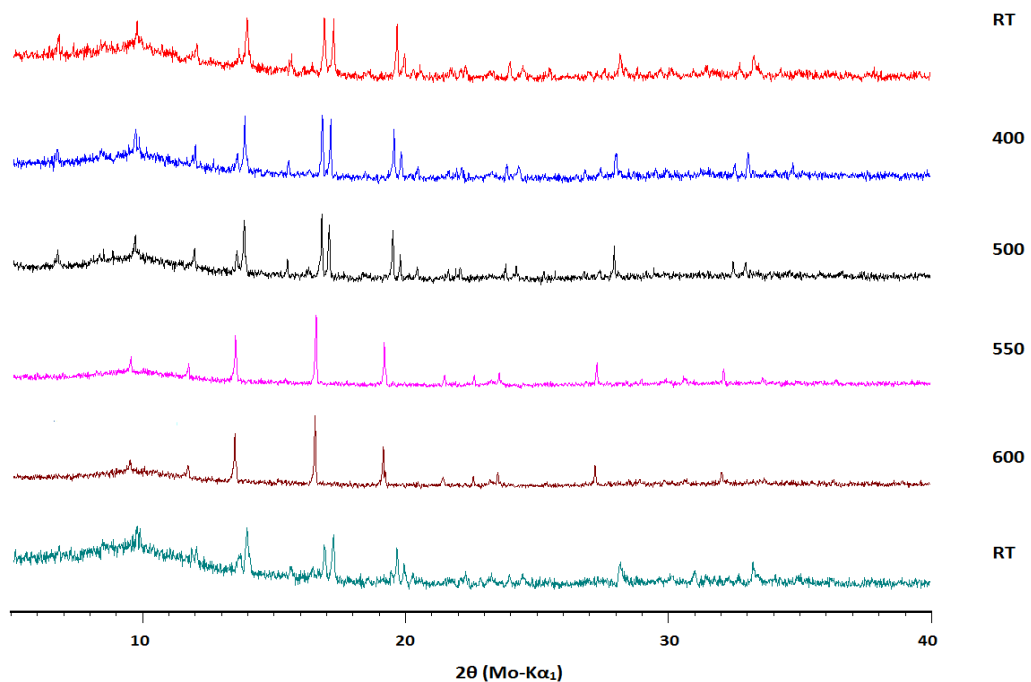


Abbildung 4.15: *in situ* P-XRD von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ von RT bis 600°C

Übereinstimmend mit den DTA-Messungen zeigte sich, dass der Laflammit bis 500°C thermisch stabil ist. Bis dahin nehmen die Gitterparameter aufgrund der thermischen

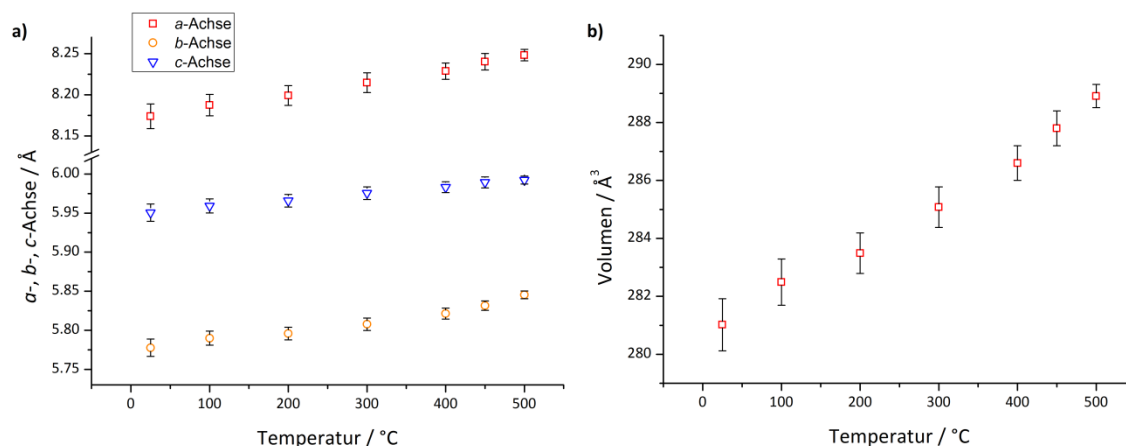


Abbildung 4.16: Verlauf a) der Gitterparameter und b) Volumen von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ in Abhängigkeit zur Temperatur für RT bis 500°C. Fehlerbalken in 10x Standardabweichung.

Ausdehnung linear zu (Abbildung 4.16). Aus den nahezu linear steigenden Gitterparametern ist keine Phasenumwandlung bis 500°C zu erwarten. Ab 550°C sind die Laflammit-Reflexe vollständig verschwunden. Obwohl die neuen Signale ähnliche Reflexorte wie die PbS und PbPd_3 aufweisen, so dass fast alle gemessenen Peaks bis auf den bei $23,23^\circ$ zugeordnet werden konnten, kann diese Vermutung ausgeschlossen werden. Beim Vergleich mit einer phasenreinen PbPd_3 -Probe (*in situ*-Messung bei 600°C) fielen die Gitterparameter mit $4,07 \text{ \AA}$ deutlich kleiner aus als bei dem Modell, welches für die Anpassung von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ ($a = 4,26 \text{ \AA}$)

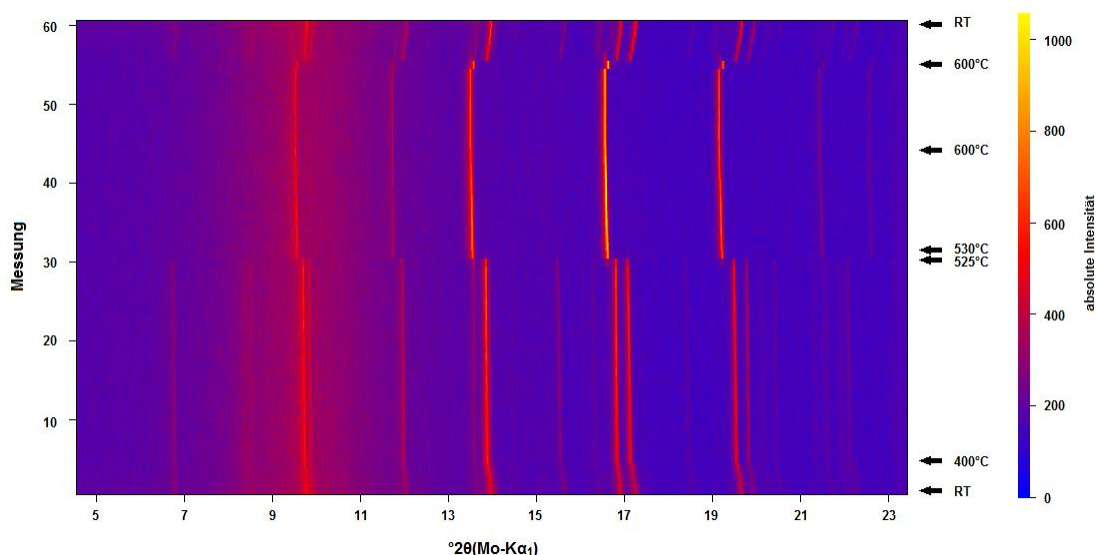


Abbildung 4.17: *in situ* P-XRD von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ mit Zusammenstellung der Reflexlagen als 3D-Plot. Bis 520°C erfolgt nur die Verschiebung der Reflexe zu niedrigeren 2θ -Winkel. Zwischen 525°C und 530°C erfolgt eine vollständige Umwandlung des Laflammits in die HT-Modifikation.

bei 600°C benötigt wurde. Aufgrund dieser großen Abweichung scheidet PbPd_3 als potentieller Phasenbestandteil aus. Für PbS als Nebenprodukt lagen die im Modell verfeinerten Gitterkonstanten ($a = 6,00 \text{ \AA}$) relativ nahe an den Werten von reinen PbS bei Raumtemperaturen, so dass die Bildung von PbS nicht ausgeschlossen werden kann. Bei 600°C abgeschreckten Proben konnten die neuen Reflexe aus den *in situ*-Messungen nicht beobachtet werden. Die Bildung von Oxiden kann ausgeschlossen werden, da sich der Laflammit wieder bildet und bei Raumtemperatur als Hauptphase vorliegt. Der Vergleich zwischen den beiden Messungen bei 550°C und 600°C zeigt keinen wesentlichen Unterschiede bezüglich der Reflexintensitäten und weist darauf hin, dass die Phasenumwandlung zwischen 500°C bis 550°C vollständig abläuft. Eine entsprechende Zersetzung von Laflammit unter Bildung von PbS samt einer ternären Phase erscheint für diese Temperaturfenster ungewöhnlich schnell. Bei derartigen Zersetzungen wären Produktgemische innerhalb eines größeren Temperaturintervalls eher zu vermuten. Weitere *in situ*-Messungen (mit 100°C pro Schritt von RT bis 400°C, danach mit 5°C pro Schritt zwischen 400°C und 600°C, jeweils 5 min Belichtung, keine Stabilisierungszeiten) zeigen, dass sich der Laflammit zwischen 525°C bis 530°C vollständig umwandelt (Abbildung 4.17). Diese schnelle und vollständige Umwandlung stützt die Annahme, dass der Laflammit bei 530°C in eine metastabile Hochtemperaturmodifikation übergeht.

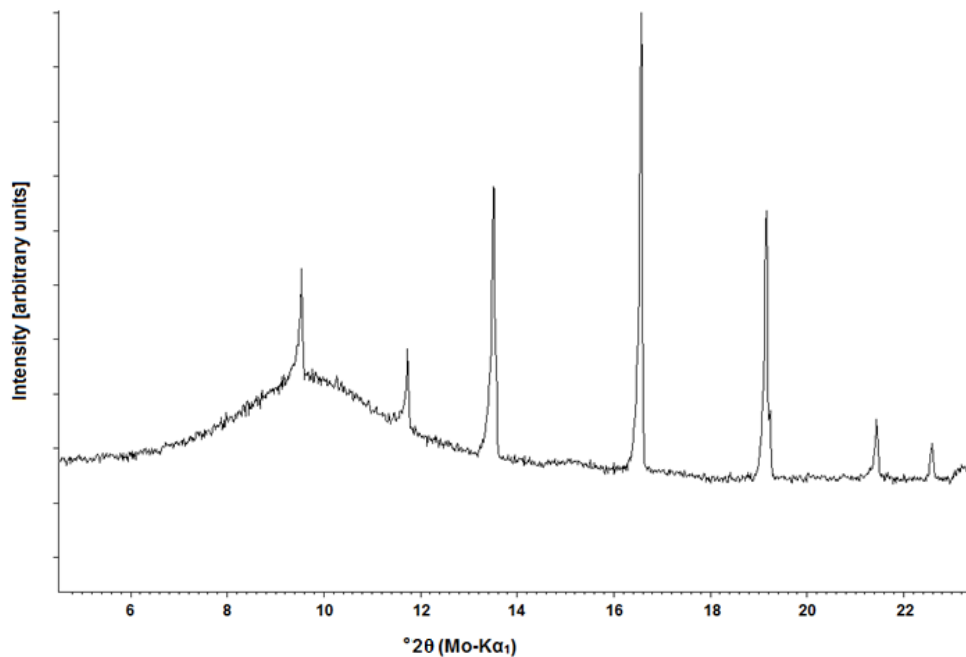


Abbildung 4.18: *in situ* P-XRD von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ bei 600°C.

Tabelle 4.10: Vergleich der Netzaabstände (600°C) mit Bindungsabständen in Pd₃Pb₂S₂ bei (500°C).

HT-Modifikation (600°C)		Laflammit (500°C)	
2 θ / °	Netzaabstand d / Å	Bindungstyp	Bindungslänge / Å
9,53	4,27	Pb1-Pb2	4,26
11,73	3,47	Pb2-S	3,42
		S-S	3,51
13,51	3,02	Pb1-Pd1	2,92
		Pb1-Pd2	3,02
		Pb1-S	3,08
16,56	2,46	Pd2-S	2,35
		Pd1-S	2,37

Die Indizierung der Hochtemperaturmodifikation erweist sich trotz der scheinbar hohen Symmetrie als schwierig. Die gemessenen Reflexe bis etwa 16,56° lassen sich auf mögliche Atom-Atom-Abstände zurückführen. Die Reflexe bei größeren Winkeln entsprechen Netzaabstände $d < 2,12 \text{ Å}$ und sind zu kurz für direkte Atomabstände in den gegebenen anorganischen Systemen. In Tabelle 4.10 sind die ersten vier Reflexe der HT-Modifikation zusammen mit vergleichbaren Atomabständen für den Laflammit bei 500°C zum Vergleich aufgeführt. Aus diesem Zusammenhang und durch die Abnahme der sichtbaren Signale im Pulverdiffraktogramm kann vermutet werden, dass bei der HT-Phase die pseudokubische Zelle gegenüber dem Laflammit symmetrischer wird. Unter Annahme, dass alle sieben sichtbare Signale zur HT-Modifikation gehören (Abbildung 4.18), liefert der Werner Algorithmus im INDEX unter Standardeinstellungen (Max. Zellkonstante: 15 Å, Max. Volumen: 2000 Å³, 2 θ -Fenster: 0,05°) für kubische bis orthorhombische Systeme 136 Möglichkeiten. Viele von diesen besonders hochsymmetrischen Kombinationen (in der Regel einen FOM > 20), deren Elementarzelle einer primitiven Zentrierung von Pb-Atom vorausgehen, können den gemessenen Reflex bei 22,59° nicht erfassen. In jenen Fällen kann zwar eine gute Übereinstimmung bei den anderen Reflexlagen erzielt werden, während die theoretische Reflexlage bei ~22° deutlich neben dem gemessenen Signal liegt. Eine reine pseudokubische Zentrierung sowie deren Superzellen können insofern ausgeschlossen werden. Für eine weitere Eingrenzung erschien die Verwendung der theoretischen Dichte als sinnvoll. Während des Aufheizens steigt das Volumen vom Laflammit bis zum Phasenübergang nahezu linear an, so dass der Quotient aus Volumen pro Formeleinheit von etwa 139 Å³ auf 141 Å³ zunimmt. Unter der Annahme, dass die Strukturfragmente weitgehend in der neuen Modifikation erhalten bleiben und nur eine symmetrischere pseudokubische Zelle angestrebt wird, kann vermutet werden, dass dieser Quotient

unmittelbar nach der Umwandlung ähnlich ist, d.h. die theoretische Dichte beider Modifikationen müssten ähnlich sein. In Tabelle 4.11 sind die Zellen aufgelistet, deren Volumen ein Vielfaches n von etwa 140 \AA^3 entsprechen, wobei n für die jeweiligen Kristallsysteme der Formeleinheit Z darstellt. Aufgrund der weiterhin zahlreichen Möglichkeiten kann eine eindeutige Indizierung nicht durchgeführt werden.

Tabelle 4.11: Indizierbare Zellen für die HT-Modifikation bei 600°C unter Verwendung aller Reflexe.

Hexagonal			Orthorhombisch			
$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$V / \text{\AA}^3$	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$V / \text{\AA}^3$
12,019	9,395	1175,3	10,486	7,357	2,010	155,1
12,555	12,798	1746,9	9,788	6,031	5,685	292,8
12,024	14,044	1758,5	8,539	7,629	4,924	320,8
Tetragonal			8,539	7,378	4,245	327,9
$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$V / \text{\AA}^3$	10,471	6,031	4,533	330,6
8,495	4,267	307,9	12,091	8,519	5,989	435,7
8,530	12,001	873,2	10,325	9,490	4,924	457,4
9,037	13,655	1115,1	10,486	7,357	6,089	469,7
10,479	10,381	1140,0	10,184	7,836	7,485	597,3
12,063	12,001	1746,3	8,539	9,379	6,306	610,6

4.5.2. Tieftemperatur

Für den Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 25 K konnte bei den *in situ*-P-XRD Messungen keine Veränderungen festgestellt werden. Die Phase zeigt über den gesamten Messbereich bis auf die temperaturbedingte, nahezu linear verlaufende Kontraktion der Gitterparameter keine weiteren Veränderungen. Abbildung 4.19 zeigt die Verläufe der Gitterparameter. Die verfeinerten Werte sind im Anhang aufgelistet.

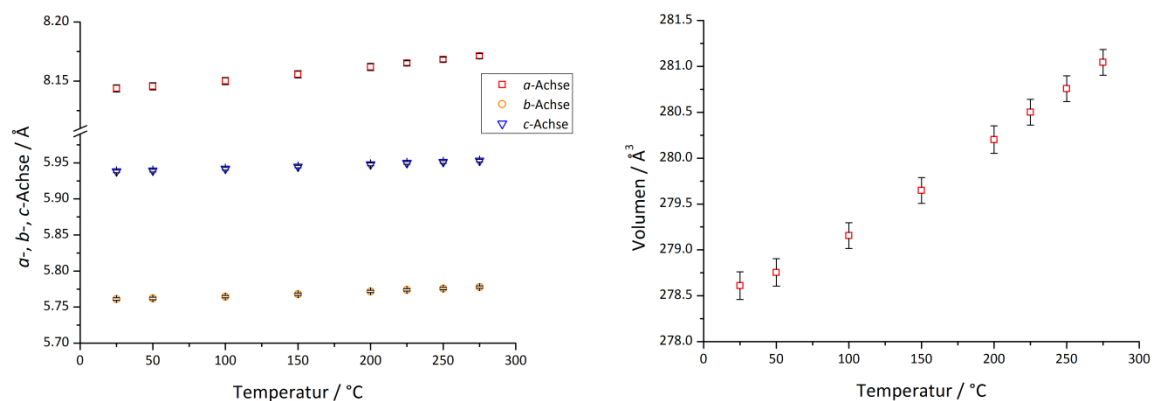


Abbildung 4.19: Verlauf a) der Gitterparameter und b) Volumen von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ in Abhängigkeit zur Temperatur für den Temperaturbereich RT bis 25 K. Fehlerbalken in 10x Standardabweichung.

4.6. Magnetische Messung

Bei den meisten der bislang synthetisierten $M_3A_2\text{Ch}_2$ -Verbindungen konnte mit Ausnahme von $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ nur Pauli-Magnetismus festgestellt werden. Die magnetischen Eigenschaften des Laflammit wurden in Folgenden anhand SQUID-Messungen bestimmt. In Abbildung 4.20 sind die molaren magnetischen Momente des gemessenen Laflammit bei 2 K und 300 K abgebildet. Die Messkurve zeigt in beiden Fällen einen nahezu linear fallenden Verlauf des molaren magnetischen Moments bei zunehmender Feldstärke, welcher für diamagnetische Materialien typisch sind. Des Weiteren ist in beiden Messungen bei ca. 0 kOe ein kleines Plateau zu beobachten, und lässt zu vermuten, dass die gemessene Probe einen geringen Anteil einer paramagnetischen Fremdphase beinhaltet.

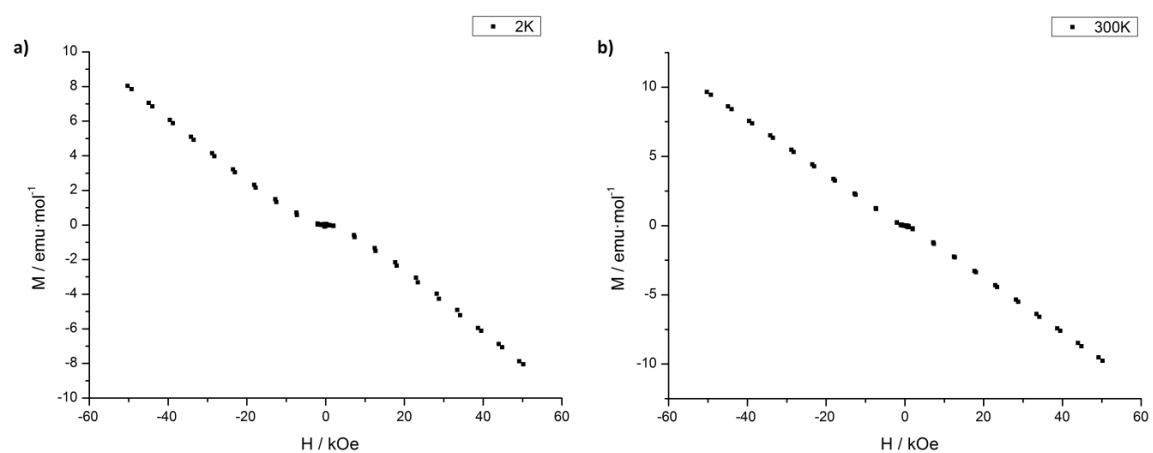


Abbildung 4.20: Isotherme Magnetisierung von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ bei a) 2 K und b) 300 K.

5. Untersuchungen zu $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$

Bei den meisten der bislang bekannten Shanditen ($M_3A_2Ch_2$, $M = \text{Co, Rh, Ni, Pd, Pt}$; $A = \text{In, Tl, Sn, Pb}$; $Ch = \text{S, Se}$) konnte nur Pauli-Paramagnetismus vorgefunden werden.^[9] Die einzige Ausnahme bildet $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$, welches unterhalb von 172 K ferromagnetische Eigenschaften aufweist. DFT-Berechnungen zeigen, dass es sich um einen Halbmetall-Ferromagneten (half-metallic ferromagnet, HFM) des Typs I_A nach der Klassifizierung von Coey handelt.^[108, 109] HFM zeichnen sich allgemein durch eine Spinpolarisation an der Fermi-Grenze aus, so dass die Spinkanäle für die beiden möglichen Spinrichtungen unterschiedliche Arten von Leitfähigkeiten aufweisen. HFM vom Typ I_A besitzen z.B. an der Fermi-Grenze einen metallisch leitenden Majoritätskanal, und weisen zugleich eine Bandlücke für den Minoritätskanal auf. Aufgrund dieser Spinpolarisation gelten HFM als interessante Materialien für zukünftige Speichermedien.^[110]

Die bisherigen Untersuchungen in der Arbeitsgruppe an $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ zeigen, dass die magnetische Vorzugsrichtung parallel zur c -Achse der hexagonalen Zelle verläuft und bei 2 K eine Sättigungsmagnetisierung von $0,93 \mu_B$ pro Formeleinheit aufweist.^[111, 112] In weiteren Untersuchungen wurden die Oxidationsstufen von Zinn über Mößbauerspektroskopie aufgeklärt. Es konnten ähnliche Isomerieverschiebungen wie in $\alpha\text{-Sn}$ festgestellt werden und ließen auf nahezu neutrale Zinn-Atome schließen.^[113] Ähnliche Ergebnisse konnten von anderen Arbeitsgruppen über Röntgenphotoelektronenspektroskopie und Mößbauerspektroskopie verifiziert werden. Deren Messungen zeigen, dass die Co-Atome nahezu neutral sind, und dass die S-Atome wie in metallreichen binären Sulfiden in einer niedrigen Oxidationsstufe vorliegen. Bader-Ladungsanalyse zeigen einen Ladungstransfer von maximal 0,7 Elektronen zwischen den Zinn- und Schwefelatomen und schließen auf Bindungseigenschaften ähnlich wie in intermetallischen Verbindungen.^[114]

Verschiedene nicht isoelektronische Substitutionen an $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ mit Fe oder Ni auf der ÜM-Lage oder mit In auf der Sn-Positionen wurden sowohl in der Arbeitsgruppe^[9, 10, 115] als auch extern^[116, 117, 118] untersucht. Es wurde beobachtet, dass die Substitution die magnetischen Eigenschaften unterdrückt und die Curie-Temperatur senkt. Vor kurzem stellten Nakamura *et al.* fest, dass die Abnahme der Curie-Temperatur infolge von nicht isoelektronischen

Substitutionen in wesentlichen nur von der Anzahl der Valenzelektronen abzuhängen. Sowohl für $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2\text{S}_2$ als auch für $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-y}\text{In}_y\text{S}_2$ liegen die Verläufe der Curie-Temperaturen bei gleicher Änderung der Valenzelektronenanzahl nahezu übereinander, obwohl die anisotrope Änderung des Gitters bei beiden Substitutionen gegenläufig ist.^[119]

Abgesehen von den magnetischen Eigenschaften wurde $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ aufgrund der tellurfreien Zusammensetzung, des hohen Seebeck-Koeffizienten sowie der hohen elektrischen Leitfähigkeit auch auf die Eignung als thermoelektrisches Material untersucht. Es wurde an der Mischreihe $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$ festgestellt, dass der Power Faktor für $x = 0,85$ bei 300 K maximal wird. Die Autoren sind der Meinung, dass bei dieser Zusammensetzung ein thermoelektrischer Gütefaktor von $zT = 0,2$ erzielt werden kann.^[120]

In diesem kurzen Abschnitt wird auf die Untersuchungen an der isoelektrischen Substitution von Schwefel mit Selen an $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ eingegangen. Die experimentellen Beiträge gehörten zu den Untersuchungen in der Arbeitsgruppe über die magnetischen Eigenschaften von $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$. Der Einfluss der isoelektronischen Substitution soll mit den theoretischen Ergebnissen aus DFT-Rechnungen verglichen werden.^[121]

5.1. Darstellung und Charakterisierung der Mischkristalle $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$

Für die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften wurde die Mischungsreihe $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ synthetisiert und bei 800°C und 900°C für 7 Tage lang erhitzt. Da im Co-Sn-Se-System nur der Skutterudit $\text{CoSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$ aber kein „ $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{Se}_2$ “ bekannt ist, wurde die Substitution bis zu einem Selen-Gehalt von $x=1,3$ mit Schrittgrößen von 0,1 durchgeführt. In Abbildung 5.1 sind die Pulverdiffraktogramme der entsprechenden Proben zusammengestellt.

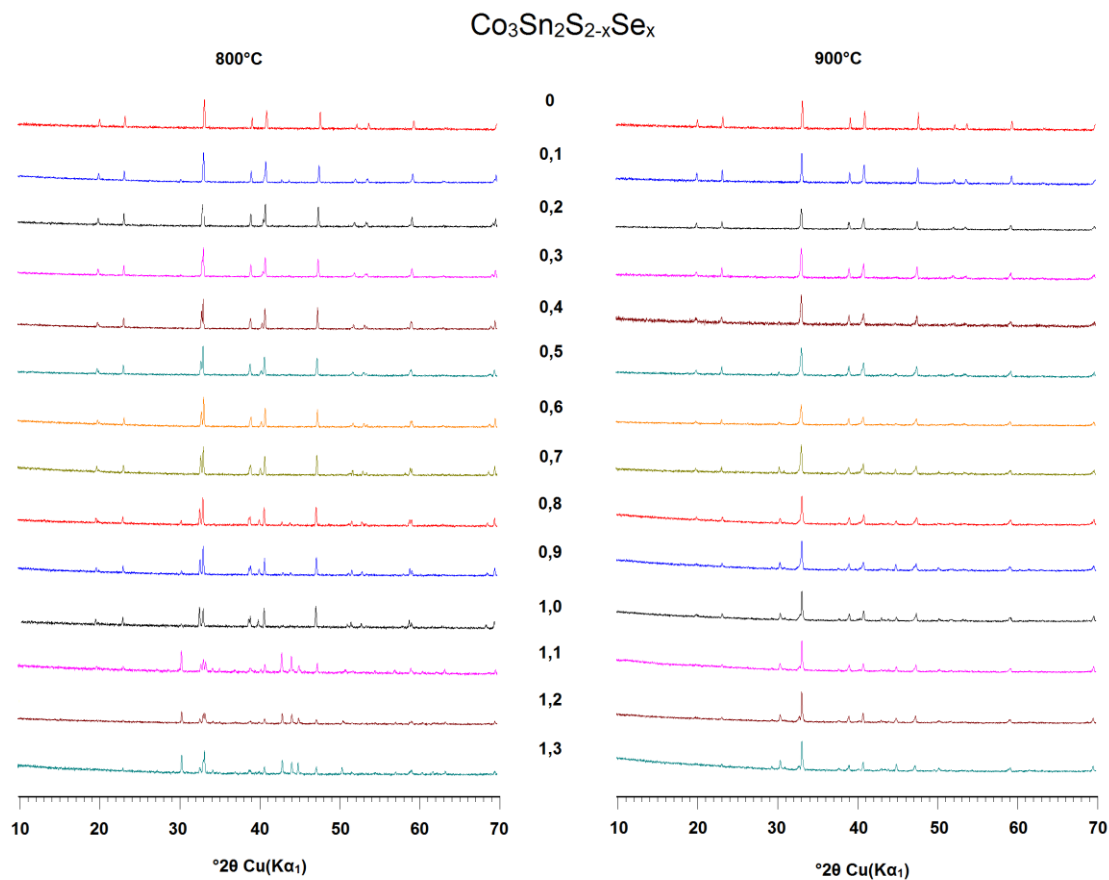


Abbildung 5.1: Pulverdiffraktogramme von $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ bei 800°C und 900°C.

Bei den Proben aus 800°C konnte die Shandit-Struktur bis zu einem maximalen Selengehalt von $x = 1$ festgestellt werden. Im Substitutionsbereich $0 < x \leq 1$ liegen die Mischkristalle $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ in der Shandit-Struktur als Hauptkomponente neben Spuren von Co_2Sn ($P6_3/mmc$, 194) vor. Die Gitterkonstanten a , c und V steigen linear an und weisen im Gegensatz zur Mischreihe $\text{Co}_3\text{In}_x\text{Sn}_{2-x}\text{S}_2$ keine Abweichung vom Vegard-Verhalten auf (Abbildung 5.2). Die verfeinerten Gitterparameter aus $\text{Co}_3\text{In}_x\text{Sn}_{2-x}\text{S}_2$ sind im Anhang

tabelliert. Bei der In-Substitution erfolgt die Veränderung der Gitterkonstanten nicht linear, was auf eine bevorzugte Besetzung von In auf der $3b$ -Lage (zwischen den Kagomé-Netzen) zurückzuführen ist.

Bei $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ mit $x = 1$ liegen die maximalen Gitterkonstanten bei $a = 5,401(1) \text{ \AA}$, $c = 13,493(1) \text{ \AA}$ und $V = 340,88(3) \text{ \AA}^3$. Dies führt zu einer anisotropen Streckung der hexagonalen Zelle, wodurch das c/a -Verhältnis linear von 2,46 auf 2,50 ansteigt. In der trigonalen Aufstellung nimmt die rhomboedrische Achse a_{rhom} von $5,365 \text{ \AA}$ auf $5,473 \text{ \AA}$ zu und der Rhomboederwinkel verkleinert sich von $59,90^\circ$ auf $59,13^\circ$. Das hat zur Folge, dass bei zunehmendem Selen-Gehalt die Längsachse der rhomboedrischen Zelle gestreckt wird (Abbildung 4.12). In den Pulverdiffraktogrammen zeigen sich diese Änderungen unter anderen durch die Aufspaltung der (104) - und $(2\bar{1}0)$ -Reflexe, die in der reinen $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ -Verbindung zusammenfallen. Für Selenanteile $x > 1$ nehmen die Phasenanteile der binären Produkte Co_2Sn ($P63/mmc$, 194) und CoSe ($P63/mmc$, 194) massiv zu, so dass diese in einem ähnlichen Anteil wie der Shandit vorliegen. Die entsprechenden Gitterkonstanten fallen im

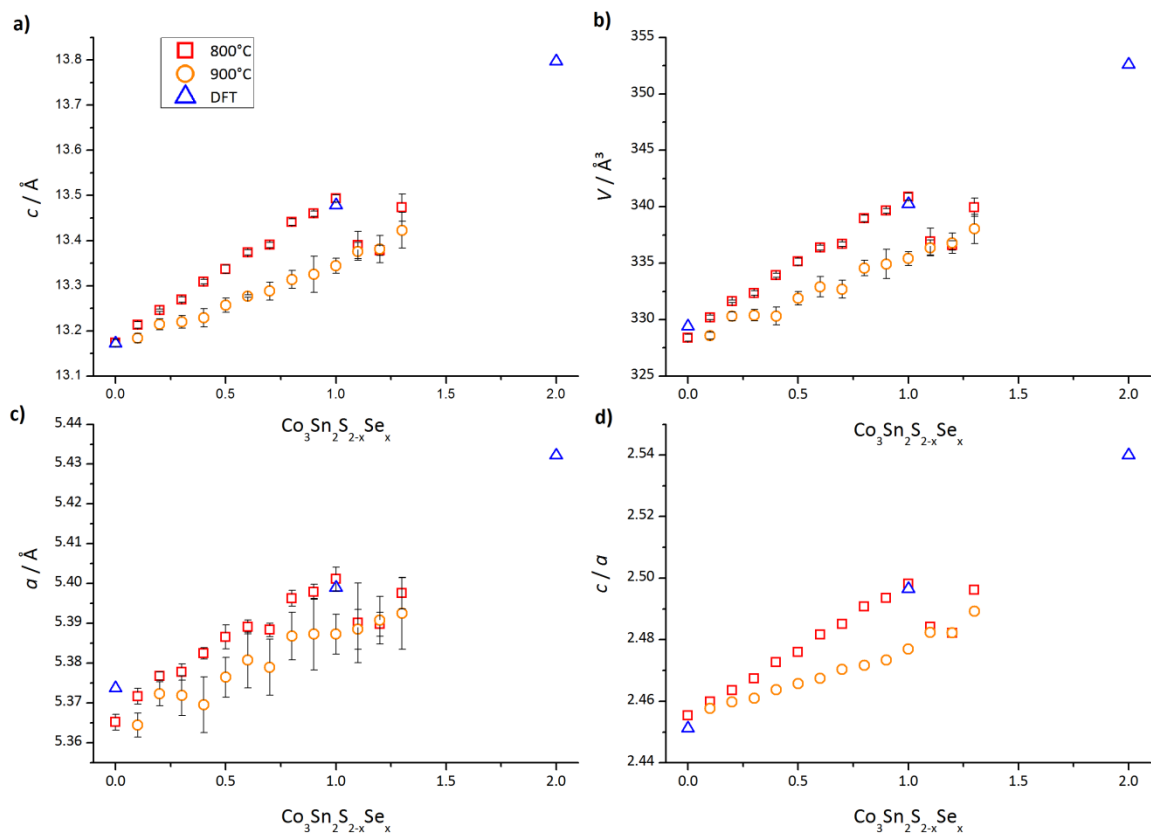


Abbildung 5.2: Verlauf der Gitterkonstanten von $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ für $0 < x < 1,3$. a) a -Achse, b) c -Achse, c) Volumen, d) c/a -Verhältnis. 10-facher Standardabweichung

Vergleich zu $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ mit $x = 1$ kleiner aus, und widersprechen somit gegen eine eventuelle Mischbarkeit für $x > 1$. Bei 900°C lag der Shandit im gesamten Substitutionsbereich als Hauptkomponente neben Spuren von Co_2Sn vor. Die maximalen Gitterkonstanten für $x = 1,3$ liegen bei $a = 5,393 \text{ \AA}$, $c = 13,423 \text{ \AA}$ und $V = 338,0 \text{ \AA}^3$ und sind kleiner als jene, die für $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ mit $x = 1$ bei 800°C bestimmt worden sind. Aus diesen Werten und dem insgesamt flacheren Anstieg der Gitterparameter ist zu schließen, dass die Substitution bei 900°C unvollständiger abläuft. Es ist zu vermuten, dass die Bildung von binären Nebenprodukten bei der höheren Temperatur etwas mehr favorisiert ist, was zu einer weniger vollständigen Substitution führt.

Tabelle 5.1: Berechnete Gitterkonstanten von $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$.

Verbindung	$\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$	$\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{SSe}$	$\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{Se}_2$
Raumgruppe	$R\bar{3}m$ (166)	$R3m$ (160)	$R\bar{3}m$ (166)
$a_{\text{hex}} / \text{\AA}$	5,374	5,399	5,432
$c_{\text{hex}} / \text{\AA}$	13,172	13,479	13,798
$V_{\text{hex}} / \text{\AA}^3$	329,41	340,26	352,6
$a_{\text{rh}} / \text{\AA}$	5,376	5,468	5,564
$\alpha_{\text{rh}} / ^\circ$	59,97	59,16	58,33
$V_{\text{rh}} / \text{\AA}^3$	109,80	113,42	117,11
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	7,27	7,74	8,17

Zur weiteren Untersuchung wurden DFT-Rechnungen mit dem PBE-Funktional für $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$, $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{SSe}$ und $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{Se}_2$ durchgeführt. Die erhaltenen Gitterkonstanten (Tabelle 5.1) deuten einen linearen Verlauf an, und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Für $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{SSe}$ wurden Rechnungen in der azentrischen Raumgruppe $R3m$ (160) durchgeführt, um eine Entartung der beiden ursprünglich kristallographisch identischen Chalkogenpositionen zu ermöglichen. Die Aufhebung des Inversionszentrums bewirkt, dass sich die Sn-Atome auf den beiden $1a$ -Lagen mit $(-0,001, -0,001, -0,001)$ und $(0,509, 0,509, 0,509)$ asymmetrisch vom Inversionszentrum entfernen. Durch die zusätzliche Verrückung der Co-Atome von der idealen Lage mit $(0, 0, \frac{1}{2})$ nach $(-0,004, -0,004, -0,501)$ bilden die ursprünglich antiprismatisch koordinierten Sn1-Atome ($d_{\text{Sn1-Co}} = 2,687 \text{ \AA}$) nun eine [3+3]-Koordination mit zwei unterschiedlich langen Sn1-Co-Abständen ($d_{\text{Sn1-Co}} = 2,715 \text{ \AA}$, $2,753 \text{ \AA}$). In diesen Antiprismen sitzen die Sn1-Atome nicht mehr in der Mitte zwischen zwei benachbarten Kagomé-Schichten, sondern nähert sich einer der beiden Schichten an. In den Kagomé-Netzen fallen die Abstände zwischen den Atomsorten nicht mehr identisch wie in $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ ($d_{\text{Co-Co}} = d_{\text{Co-Sn2}} = 2,683 \text{ \AA}$) aus, sondern unterteilen sich in drei verschiedenen

Abständen ($d_{\text{Co-Co}} = 2,685 \text{ \AA}$, $2,713 \text{ \AA}$, $d_{\text{Co-Sn2}} = 2,704 \text{ \AA}$). Daraus bilden sich zwei unterschiedliche Arten von gleichseitigen Co-Dreiecken, wobei nur die größeren Dreiecke zur antiprismatischen Koordination der Sn1-Lage beitragen. Durch die unterschiedlichen Co-Co-Abstände wird jedes Co-Atom in einer [2+2]-Koordination von anderen Co-Atomen umgeben. Außerdem sind die Kagoménetze nicht mehr vollständig planar, sondern weisen Sn2-Atome auf, die zu dem benachbarten Schwefel-Atom aufrücken. Die entsprechenden Co-Sn2-Co-Winkel liegen bei $173,3^\circ$ und führen zu leicht gewölbten Kagoménetzen. Die beiden kristallographisch unterschiedlichen Chalkogenlagen bilden nun verschieden lange Co-Ch-Bindungen ($d_{\text{Co-S}} = 2,152 \text{ \AA}$, $d_{\text{Co-Se}} = 2,301 \text{ \AA}$) aus und weisen zusammen mit dem Übergangsmetall im Vergleich zu $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ keine vollständig lineare Ch-Co-Ch-Bindung mehr auf ($\angle_{\text{S-Co-Se}}: 176,8^\circ$).

Insgesamt sind die Co-Co-Bindungen in $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2\text{Se}$ etwas länger als in elementarem Co ($d_{\text{Co-Co}}: 2,50 \text{ \AA}$). Die Sn-Co-Bindungen weisen Abstände auf, die zwischen denen von intermetallischen CoSn ($d_{\text{Co-Sn}}: 2,63 \text{ \AA}$), CoSn_2 ($d_{\text{Co-Sn}}: 2,76 \text{ \AA}$) und CoSn_3 ($d_{\text{Co-Sn}}: 2,71\text{-}2,72 \text{ \AA}$) anzusiedeln sind. Die Sn-Ch-Bindungen sind für beide Chalkogensorten wesentlich länger als

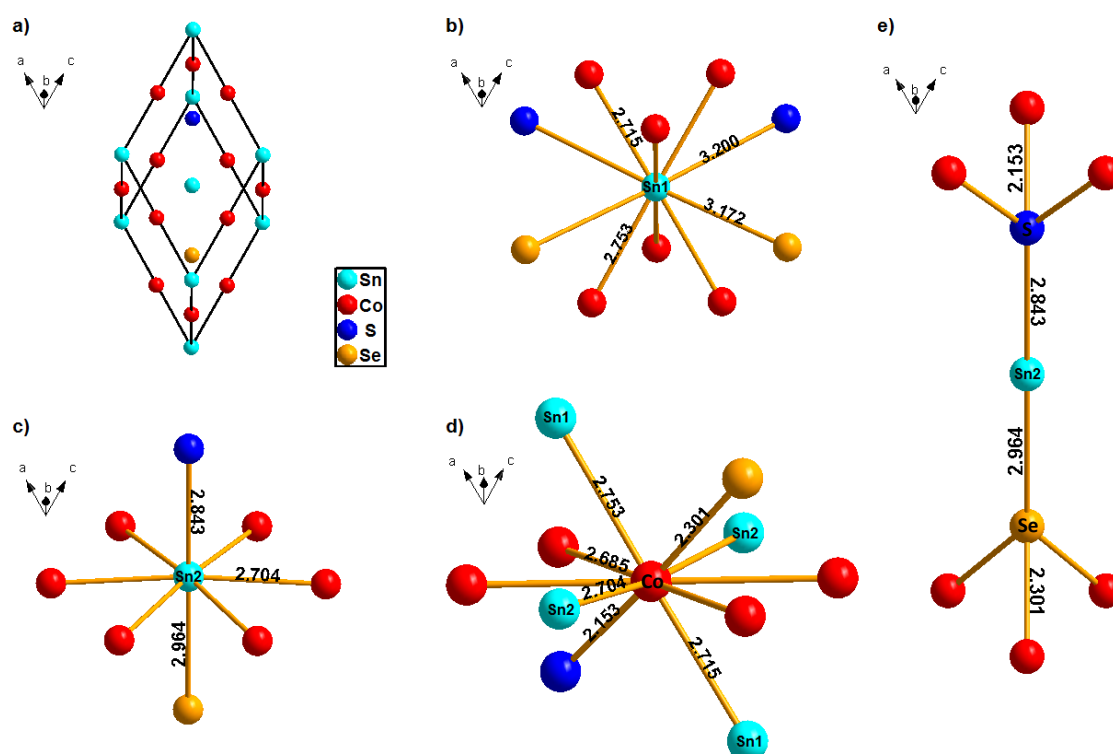


Abbildung 5.3: Berechnetes Strukturmodell von $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2\text{Se}$. a) Elementarzelle in der trigonalen Aufstellung, Koordinationspolyeder von b) Sn1, c) Sn2, d) Co, e) S und Se.

die Summe der Kovalenzradien ($d_{\text{Sn-S}}: 2,42 \text{ \AA}$, $d_{\text{Sn-Se}}: 2,59 \text{ \AA}$) oder jene in ionischen Zinnchalkogeniden wie SnS_2 ($d_{\text{Sn-S}}: 2,55 \text{ \AA}$) und SnSe_2 ($d_{\text{Sn-Se}}: 2,68 \text{ \AA}$). Die theoretischen Abstände weisen ähnliche Werte auf wie im orthorhombischen SnS ($d_{\text{Sn-S}}: 2,62 - 3,29 \text{ \AA}$) bzw. im orthorhombischen SnSe ($d_{\text{Sn-Se}}: 2,72 - 3,20 \text{ \AA}$), und deuten für beide Chalkogensorten auf kovalente Bindungsverhältnisse zu den Zinn-Atomen.

5.2. DSC-Messungen

Die magnetischen Eigenschaften wurden anhand von DSC-Messungen verfolgt. Diese zeigen mit steigendem Selen-Gehalt x die magnetische Phasenumwandlung bei niedrigeren Temperaturen (Abbildung 5.4). Die Curie-Temperatur T_c nimmt in Folge der Substitution nahezu linear ab. Außerdem fallen die Signale zunehmend kleiner aus, die auf eine Schwächung der magnetischen Suszeptibilität hindeuten. Die Curie-Temperatur nimmt ausgehend von reinen $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ von 178 K auf 144 K beim $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_{1,1}\text{Se}_{0,9}$ ab. Der vorliegende Wert für die reine Verbindung fällt damit etwas höher aus als bei der magnetischen Messung an einem $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ -Einkristall ($T_c = 174 \text{ K}$).^[112, 111]

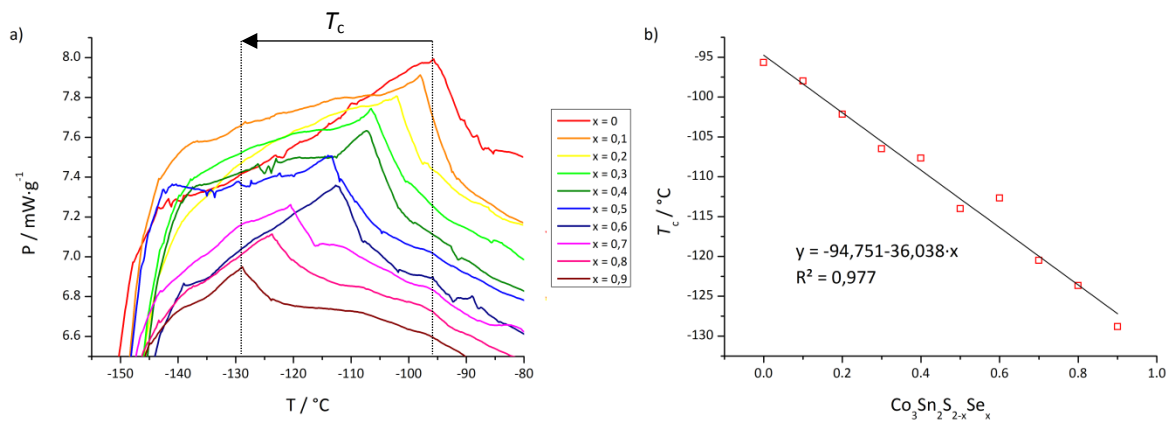


Abbildung 5.4: a) DTA-Kurve von $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ beim Aufheizen in der Nähe der Umwandlungstemperatur T_c . b) T_c in Abhängigkeit vom Selen-Gehalt x .

Die Ergebnisse zeigen, dass die magnetische Umwandlungstemperatur nicht nur von der Anzahl der Valenzelektronen, sondern auch von der lokalen Umgebung sowie vom c/a -Verhältnis der rhomboedrischen Struktur abhängt. In beiden Fällen führt die Substitution zu einer Verringerung der Curie-Temperatur und der magnetischen Suszeptibilität. Im Vergleich

zu den nicht isoelektronischen Substitutionen (In statt Sn, Fe statt Co) sind die Auswirkungen bei der isoelektronischen Substitution deutlich geringer. Die magnetischen Eigenschaften sind bei vergleichbar hohen Substitutionsgraden mit nicht isoelektronischen Atomen hingegen vollständig unterdrückt.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In Rahmen dieser Arbeit wurden ternäre Übergangsmetallchalkogenide $M_xA_yCh_z$ ($A = \text{Sn, Pb}$; $Ch = \text{S, Se, Te}$) mit den Übergangsmetallen der 9. und 10. Gruppe ($M = \text{Co, Ir, Ni, Pd}$) experimentell untersucht. In diesen Systemen wurden neben den neuen Verbindungen bekannte, bisher fehlerhaft beschriebene Verbindungen synthetisiert, und strukturtechnisch und physikalisch charakterisiert. In den Fokus rückten dabei die Synthese von Skutteruditen ($MA_{1,5}Ch_{1,5}$) und geordnete Halbantiperowskite ($M_3A_2Ch_2$) und Markasit-artige Verbindungen ($MACH$).

Im Ir-Sn-Ch-System liegt für Temperaturen bis 1000°C der Skutterudit-Typ als die thermodynamisch bevorzugte Modifikation vor. Bei abweichenden Zusammensetzungen wie 1:1:1 und 3:2:2 findet man in der Regel neben der Bildung des Skutterudits binäre Nebenphasen. Verbindungen mit einer 3:2:2-Zusammensetzung konnten bei keinen der Proben beobachtet werden. Mit $\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$ konnte ein Skutterudit neu synthetisiert werden. Seine Struktur wurde zum ersten Mal durch Einkristallmessung in der Raumgruppe $R\bar{3}$ bestimmt. Schwefel- und Tellurverbindung kristallisieren isotyp zur Selen-Verbindung. Ausreichend große Einkristalle konnten für alle drei Chalkogenide (S, Se, Te) durch Flux-Synthese von Ir in einem Überschuss an den jeweiligen Zinnmonochalkogenide gezüchtet werden. Die gemessenen Einkristalle weisen in allen Fällen eine meroedrische Verzwillingung auf, die durch eine vollständige Überlappung der einzelnen Komponenten eine kubische Symmetrie vortäuscht. In den reziproken Ebenen kommen nur Reflexe mit der Bedingung $-h + k + l = 3n$ vor, die auf die Laue-Klassen $\bar{3}$ und $\bar{3}m$ hindeuten. Innerhalb dieser beiden Laue-Klassen führten Verfeinerungen in $R\bar{3}$ zu den besten Ergebnissen und bestätigen das Strukturmodell von Vaqueiro *et al.*, das aus Pulverdaten bestimmt wurde. Verfeinerung in der azentrischen Variante $R3$ führt zu keinen wesentlich Verbesserung gegenüber der zentrosymmetrischen Struktur.

Die Verbindungen konnten in allen drei Fällen phasenrein als mikrokristallines Pulver durch die Synthese von Ir mit einer äquimolaren Menge an Zinnmonochalkogenide synthetisiert werden. Bei $\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{1,5}$, für das in der Literatur bisher eine Struktur in der Raumgruppe $Pm\bar{3}$ angegeben ist, lagen die Gitterparameter nach der Rietveld-Verfeinerung in der

rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}$ bei $a = 12,309(1) \text{ \AA}$, $c = 15,101(1) \text{ \AA}$ mit einem Volumen von $V = 1981,5(1) \text{ \AA}^3$. Für $\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$ wurden die Gitterkonstanten mit $a = 12,661(1) \text{ \AA}$, $c = 15,535(1) \text{ \AA}$ und einem Volumen von $V = 2156,8(1) \text{ \AA}^3$ bestimmt. Bei $\text{IrSn}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$ fielen die verfeinerten Werten mit $a = 13,190(1) \text{ \AA}$, $c = 16,174(1) \text{ \AA}$ und $V = 2436,7(1) \text{ \AA}^3$ vergleichbar zu den in der Literatur bekannten Synchrotron-Messungen aus.^[25] Die Strukturen der synthetisierten Verbindungen leiten sich aus den binären Skutteruditen MPn_3 ($M = \text{Co, Rh, Ir, Ni, Pd}$; $Pn = \text{P, As, Sb}$) durch isoelektronische Substitution der Pn -Atome durch einen Tetrel und einen Chalkogen-Atom ab, wodurch sich die kubische Symmetrie der binären Verbindungen reduziert wird. Sie kann mittels Bärnighausen-Stammbaum ausgehend von $Im\bar{3}$ über $k2$ und $t2$ zur rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}$ übergeführt werden. Die Elementarzelle besteht aus 24 Formeleinheiten und weist sechs kristallographisch unterschiedlichen Lagen auf. Die Struktur kann als ein drei-dimensionales Netzwerk aus eckerverknüpften $[\text{IrSn}_3\text{Ch}_3]$ -Oktaeder mit Ir als Zentralatom beschrieben werden. Diese Oktaeder sind gegeneinander verkippt und bilden untereinander durch die kürzesten Sn-*Ch*-Abstände die charakteristischen rechteckigen $[\text{Sn}_2\text{Ch}_2]$ -Vierringe. Die Besetzung der Sn- und *Ch*-Atome in den Oktaedern erfolgt so, dass die resultierenden Vierringe aus jeweils 2 Sn- und 2 *Ch*-Atomen durch heteroatomare Bindungen gebildet werden. Unter den drei Chalkogeniden weisen die schwereren Homologen eine höhere pseudokubische Metrik auf, die sich anhand der $[\text{IrSn}_3\text{Ch}_3]$ -Oktaeder durch gleichmäßigere Abstände zu den Eckatomen und durch stärker rechtwinkligen Innenwinkel aufzeigen. Diese höhere Metrik führt zu stärker rautenförmig verzerrten $[\text{Sn}_2\text{Ch}_2]$ -Vierringen. Mit ^{119}Sn -Mößbauer-Spektroskopie konnten für die Sn-Atome ähnliche Isomerie-Verschiebungen wie in $\alpha\text{-Sn}$ gefunden werden und weisen auf $\text{Ir}^{+III}\text{Sn}_{1,5}^0\text{Ch}_{1,5}^{-II}$ hin. Die Isomerieverschiebung nimmt mit den schweren Homologen leicht zu, und kann über DFT-Rechnungen an einer höheren Elektronendichte an den Sn-Atomen bestätigt werden. Die Verbindungen weisen im Allgemeinen hohe Quadrupolaufspaltungen auf, die auf einer stark polarisierten, asymmetrischen, tetraedrischen $[\text{Sn}_2\text{Ch}_2]$ -Umgebung zurückzuführen sind. Die Quadrupolaufspaltung nimmt von Sulfid hin zu Tellurid von $2,95 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ auf $2,65 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ab. Dies kann auf eine höher symmetrische Umgebung der Sn-Atome bei den Telluriden zurückgeführt werden. Die Bandstrukturen der drei Verbindungen sind ähnlich zueinander und weisen Bandlücken von 0,4 eV bis 0,7 eV auf. Unterhalb der Fermi-Grenze werden die höchsten besetzten Bänder hauptsächlich von den *np*-Orbitalen der Chalkogene und den $5d_{z^2}$ -Orbitalen von Ir aufgebaut. Bei den Sn-Atomen tragen die *5s*-Orbitale und die *5p*-Orbitale zu kleinen Anteilen zu den bindende Zuständen bei. Die

energetisch niedrigsten Leitungsbändern bestehen hauptsächlich aus den antibindenden $5s^*$ - und $5p^*$ -Orbitale der Sn-Atome.

Bezüglich der Mischbarkeit untereinander sind die Sulfide mit den Seleniden und die Selenide mit den Telluriden vollständig mischbar. Die Mischkristalle zeigen ein ideales Vegard-Verhalten auf, die mit einer vollständig statistischen Besetzung der Chalkogen-Atome auf den beiden möglichen Atomlagen einhergeht. Zwischen dem Sulfid und dem Tellurid konnte keine Mischbarkeit festgestellt werden. Die Chalkogene lassen sich in den Skutteruditen mit Selen als quinäre Mischphase $\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{x/2}\text{Se}_{1,5-x}\text{Te}_{x/2}$ stabilisieren, und bis zu $x = 0,3$ phasenrein herstellen.

Bei den thermoelektrischen Messungen wurden für $\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$ und $\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{0,125}\text{Se}_{1,25}\text{Te}_{0,125}$ mit der Dulong-Petit-Näherung zT -Werte von 0,15 und 0,20 bei 700°C bestimmt. Im Vergleich zueinander weist die quinäre Verbindung die höheren Seebeck-Koeffizienten und die niedrigeren elektrischen Widerstände auf. Der daraus resultierende, höhere Power Faktor trägt zusammen mit der niedrigeren thermischen Leitfähigkeit zu dem verbesserten zT -Wert bei.

IrSnTe konnte als eine neue Phase für $T = 1100^\circ\text{C}$ durch abschrecken in nahezu phasenreiner Form mit Spuren von Ir_5Sn_7 synthetisiert werden. Bei niedrigerer Temperatur oder beim langsamen Abkühlen kommen höhere Anteile an $\text{IrSn}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$ und Ir_5Sn_7 als Nebenphasen vor. Bei abgeschreckten Proben für $T > 1100^\circ\text{C}$ bilden sich IrSn und SnTe als die einzigen Nebenphasen. IrSnTe zeigt bei höheren 2θ -Winkel aufgrund der engen Phasenbeziehung eine geringe Kristallinität auf, die eine eindeutige Strukturcharakterisierung durch Pulver-XRD erschwert. Bei dem vorläufigen orthorhombischen Strukturmodell ($Pmn2_1$, 31) stimmen die Reflexorte mit den gemessenen überein, zeigen aber für einige Reflexe Abweichungen bezüglich der Intensität auf, die auf eine geringe Kristallinität hindeutet. In diesem Markasit-ähnlichen Strukturmodell sind Stränge aus kantenverknüpfte $[\text{IrSn}_3\text{Te}_3]$ -Oktaeder untereinander durch gemeinsame Ecken verknüpft.

In dem Pd-Pb-Ch-System konnte die Struktur des Laflammit $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ zum ersten Mal anhand von experimentellen Daten bestimmt werden. Die Verbindung kann aus Pd mit einer äquimolaren Menge an PbS bei 450°C phasenrein synthetisiert werden. Sie kristallisiert isotyp zu dem in der Literatur bekannten Pasavait $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Te}_2$ ($Pmmn$, 59) mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Rietveld-Verfeinerung vom Laflammit ergaben für die Gitterkonstanten

$a = 8,188(1) \text{ \AA}$, $b = 5,789(1) \text{ \AA}$, $c = 5,963(1) \text{ \AA}$ und $V = 282,6(1) \text{ \AA}^3$. Die Struktur lässt sich wie $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Te}_2$ als verzerrt tetragonal bipyramidale $[\text{PdPb}_4\text{Ch}_2]$ -Polyeder beschreiben, die senkrecht zur c -Achse formal Schichten ausbilden. Innerhalb der Schichten sind sie durch gemeinsame Kanten und Flächen miteinander verknüpft. Die Verknüpfung zwischen den Schichten erfolgt durch $[\text{PdPb}_4\text{Ch}_2]$ -Einheiten, die zu der einen Schicht über gemeinsame Flächen und zu der anderen über gemeinsame Ecken aufweisen. Im Vergleich zum Tellurid weist $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ aufgrund der gleichmäßigeren Metallabstände und Bindungswinkel die weniger verzerrten $[\text{PdPb}_4\text{Ch}_2]$ -Bipyramiden auf, und unterscheidet sich durch die unterschiedlich langen Abstände zwischen den formalen Schichten. Beim Sulfid stellt der Abstand zwischen den Schichten die kürzeste und beim Tellurid die längste Pb-Pd-Bindung in der Struktur dar und kann nur schematisch als Schichtstruktur betrachtet werden.

Wie das trigonale $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ lassen sich $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Ch}_2$ -Verbindungen in das Schema der Halbantiperowskite einordnen. Strukturell können diese durch eine pseudokubische $2 \times 2 \times 2$ -Zelle mit einer primitiven Anordnung aus Hauptgruppenmetallen (A) und einem zentralen Chalkogenatom (Ch) idealisiert werden. Die Unterschiede zwischen den HAP-Ordnungsvarianten liegen in der geordneten Besetzung der Hälfte möglicher A_4 -Seitenflächen durch die Metallatome (M). In einem Bärnighausen-Stammbaum lässt sich die strukturelle Verwandtschaft des Laflammit mit dem Perowskit durch Symmetrieabbau über vier Schritte (t_3 , t_2 , k_2 und k_2) ableiten.

Die strukturelle Verwandtschaft zwischen zwei HAP-Ordnungsvarianten konnte zum ersten Mal durch die Untersuchung der Mischbarkeit zwischen dem orthorhombischen $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ mit dem trigonalen $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ experimentell bestätigt werden. Die festen Lösungen $\text{Pd}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Pb}_2\text{S}_2$ zeigt bei 550°C eine nahezu vollständige Mischbarkeit zwischen den beiden Strukturtypen auf. Für den Substitutionsgrad von $0 < x < 1,25$ kristallisieren die Verbindungen in der Laflammit-Struktur. Bei höheren Nickel-Anteilen erfolgt ausschließlich die Kristallisation in der Shandit-Struktur. Beim Laflammit nehmen mit der Ausnahme der a -Achse die restlichen Gitterkonstanten infolge der Substitution mit zunehmendem Ni-Gehalt linear ab. Die a -Achse ändert sich bis $x = 0,75$ wenig und nimmt für höhere Substitutionsgrade linear ab. Eine anisotrope Kontraktion der Elementarzelle hin zu kubischer Metrik ist zu beobachten. Ein entgegengesetztes Verhalten trifft auf den Shandit $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ bei höheren Pd-Anteilen zu. Die Elementarzelle der höher symmetrischen Shandit-Struktur expandiert anisotrop und weist bei höheren Pd-Anteilen eine geringere pseudokubische Metrik auf, die sich in den

Diffraktogrammen durch die Aufspaltung der ursprünglich überlagerten Reflexe äußert. Im Gegensatz zu Laflammit weisen alle Gitterparameter der Shandit-Reihe ein Vegard-Verhalten auf und nehmen über den gesamten Substitutionsbereich linear zu. Der Quotient aus Volumen pro Formeleinheit nimmt in der gesamten Mischreihe über den gesamten Bereich nahezu linear ab: Dies deutet auf eine vollständige Mischbarkeit und damit eine direkte strukturelle Verwandtschaft zwischen den HAP-Ordnungsvarianten hin.

Bei den thermischen Untersuchungen an $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ konnte bei ca. 530°C sowohl bei den DTA- und bei den *in situ* Pulver-XRD-Messungen eine Phasenumwandlung festgestellt werden. Es bildet sich eine metastabile HT-Modifikation, die sich vollständig und reversibel innerhalb von 10°C aus dem Laflammit bildet und bis ca. 860°C stabil ist. Im Pulverdiffraktogramm äußert sich die neue Modifikation gegenüber dem Laflammit durch eine Abnahme der sichtbaren Reflexe, die auf eine erhöhte Symmetrie hindeutet. Allerdings lassen sich nicht alle Reflexe durch eine hochsymmetrische Zelle in einer primitiven Zelle aus Pb-Atomen beschreiben. Aufgrund dessen ist zu vermuten, dass die wirkliche Kristallsymmetrie niedriger ausfällt, und dass das vereinfachte Diffraktogramm durch eine nahezu ideale pseudokubische Metrik begründet ist.

Die Untersuchungen zu $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ ergab, dass die Mischreihe bis $x = 1$ stabil ist. Bei höheren Zusammensetzungen fielen die Gitterkonstanten stets kleiner aus als für $x = 1$. Die erhaltenen Verläufe der Gitterkonstanten stimmen gut mit denen aus DFT-Rechnungen überein. Die Substitution führt zu einer Aufspaltung der Chalkogenlage, die eine Verzerrung der Kagomé-Netze hervorruft. Nach DFT-Rechnungen kristallisiert $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{SSe}$ azentrisch in der Raumgruppe $R3m$ (160) und weist linear von Schwefel und Selen koordinierte Sn-Atome auf. Diese Sn-Atome weisen kürzere Abstände zu den S-Atomen auf und bilden damit gewellte Kagomé-Schichten aus.

Insgesamt konnten durch die Arbeit bisher unbekannte Bereiche im $M_x\text{A}_y\text{Ch}_z$ -Phasendiagramm unter anderen für $M = \text{Pd}, \text{Ir}$ erschlossen werden. Mit $\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$ wurden neue, geordnete Skutterudite, mit IrSnTe eine geordnete Markasit-Struktur und an Laflammit neue 3:2:2-HAP-Strukturvarianten beschrieben. Damit ist eine deutlich erweiterte Vielfalt im $M_x\text{A}_y\text{Ch}_z$ -Phasendiagramm erschlossen als früher angenommen. Die Resultate zu den Synthesen bilden die Grundlage für zukünftige Arbeiten, um $M_x\text{A}_y\text{Ch}_z$ -Verbindungen mit variablem M -Gehalt zu synthetisieren.

7. Literaturverzeichnis

- [1] L. E. Bell, *Science* **2008**, *321*, 1457-1461.
- [2] W. M. Yim, F. D. Rosi, *Solid-State Electronics* **1972**, *15*, 1121-1140.
- [3] C. Wood, *Reports on Progress in Physics* **1988**, *51*, 459.
- [4] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. LaForge, *Science* **2002**, *297*, 2229-2232.
- [5] K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, M. G. Kanatzidis, *Science* **2004**, *303*, 818-821.
- [6] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G. J. Snyder, *Science* **2008**, *321*, 554-557.
- [7] Y. Tang, R. Hanus, S.-w. Chen, G. J. Snyder, *Nat Commun* **2015**, *6*.
- [8] G. Rogl, A. Grytsiv, P. Rogl, N. Peranio, E. Bauer, M. Zehetbauer, O. Eibl, *Acta Materialia* **2014**, *63*, 30-43.
- [9] R. Weihrich, A. C. Stückl, M. Zabel, W. Schnelle, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2004**, *630*, 1767-1767.
- [10] R. Weihrich, I. Anusca, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **2006**, *632*, 1531-1537.
- [11] R. Weihrich, I. Anusca, M. Zabel, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **2005**, *631*, 1463-1470.
- [12] H. P. Bortner, Dissertation, Universität Regensburg **1985**.
- [13] R. Weihrich, I. Anusca, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **2006**, *632*, 335-342.
- [14] A. Barkov, R. Martin, T. Halkoaho, A. Criddle, *Canadian Mineralogist* **2002**, *40*, 671-678.
- [15] H. Deiseroth, K. Aleksandrov, C. Reiner, L. Kienle, R. Kremer, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 1561-1567.
- [16] A. Lafond, C. Deudon, A. Meerschaut, P. Palvadeau, Y. Moelo, A. Briggs, *Journal of Solid State Chemistry* **1999**, *142*, 461-469.
- [17] H. VINCENT, E. BERTAUT, W. BAUR, R. SHANNON, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **1976**, *32*, 1749-1755.

- [18] J. Henao, J. Delgado, M. Quintero, *Powder Diffraction* **1998**, 13, 196-201.
- [19] J. JUMAS, E. PHILIPPOT, M. MAURIN, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **1977**, 33, 3850-3854.
- [20] F. Laufek, J. Navratil, J. Plasil, T. Plechacek, *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, 460, 155-159.
- [21] M. ZABEL, S. WANDINGER, K. RANGE, *Zeitschrift Fur Kristallographie* **1979**, 149, 157-157.
- [22] I. Anusca, A. Schmid, P. Peter, J. Rothballer, F. Pielnhofner, R. Weihrich, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **2009**, 635, 2410-2428.
- [23] F. Laufek, J. Navratil, J. Plasil, T. Plechacek, C. Drasar, *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, 479, 102-106.
- [24] F. Laufek, J. Navratil, V. Golias, *Powder Diffraction* **2008**, 23, 15-19.
- [25] P. Vaqueiro, G. Sobany, A. Powell, *Dalton Transactions* **2010**, 39, 1020-1026.
- [26] A. Baranov, A. Isaeva, B. Popovkin, R. Shpanchenko, *Russian Chemical Bulletin* **2002**, 51, 2139-2144.
- [27] R. Pocha, D. Johrendt, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **2004**, 630, 2468-2472.
- [28] H. Deiseroth, F. Spirovski, C. Reiner, M. Schlosser, *Zeitschrift Fur Kristallographie-New Crystal Structures* **2007**, 222, 171-172.
- [29] A. Isaeva, A. Baranov, L. Kloo, M. Ruck, B. Popovkin, *Solid State Sciences* **2009**, 11, 1071-1076.
- [30] A. Baranov, A. Isaeva, L. Kloo, V. Kulbachinskii, R. Lunin, V. Nikiforov, B. Popovkin, *Journal of Solid State Chemistry* **2004**, 177, 3616-3625.
- [31] A. I. Baranov, A. A. Isaeva, L. Kloo, B. A. Popovkin, *Inorganic Chemistry* **2003**, 42, 6667-6672.
- [32] H. Deiseroth, F. Spirovski, C. Reiner, M. Schlosser, *Zeitschrift Fur Kristallographie-New Crystal Structures* **2007**, 222, 169-170.
- [33] D. Johrendt, M. Tampier, *Chemistry-a European Journal* **1998**, 4, 1829-1833.
- [34] F. Laufek, A. Vymazalova, J. Navratil, M. Drabek, K. Plasil, T. Plechacek, *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, 468, 69-72.
- [35] S. Savilov, A. Kuznetsov, B. Popovkin, V. Khrustalev, P. Simon, J. Getzschmann, T. Doert, M. Ruck, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **2005**, 631, 293-301.

-
- [36] A. Vymazalova, F. Laufek, M. Drabek, J. Haloda, T. Sidorinova, J. Plasil, *Canadian Mineralogist* **2009**, 47, 53-62.
- [37] S. Seidlmayer, F. Bachhuber, I. Anusca, J. Rothballe, M. Brau, P. Peter, R. Weihrich, *Zeitschrift Fur Kristallographie* **2010**, 225, 371-381.
- [38] M. ELBORAGY, K. SCHUBERT, *Zeitschrift Fur Metallkunde* **1971**, 62, 667-&.
- [39] P. Peter, Dissertation, Universität Regensburg **2015**.
- [40] P. Vaqueiro, G. Sobany, M. Stindl, *Journal of Solid State Chemistry* **2008**, 181, 768-776.
- [41] M. Partik, C. Kringe, H. Lutz, *Zeitschrift Fur Kristallographie* **1996**, 211, 304-312.
- [42] P. Vaqueiro, G. Sobany, A. Powell, K. Knight, *Journal of Solid State Chemistry* **2006**, 179, 2047-2053.
- [43] Y. Liang, W. Schnelle, N. Oeschler, S. Budnyk, Y. Grin, *Zeitschrift Fur Kristallographie* **2011**, 226, 62-67.
- [44] S. Natarajan, G. V. S. Rao, R. Baskaran, T. S. Radhakrishnan, *Journal of the Less Common Metals* **1988**, 138, 215-224.
- [45] P. Vaqueiro, G. Sobany, F. Guinet, P. Leyva-Bailen, *Solid State Sciences* **2009**, 11, 1077-1082.
- [46] A. LYONS, R. GRUSKA, C. CASE, S. SUBBARAO, A. WOLD, *Materials Research Bulletin* **1978**, 13, 125-128.
- [47] F. Laufek, J. Navratil, *Powder Diffraction* **2010**, 25, 247-252.
- [48] J. W. G. Bos, R. J. Cava, *Solid State Communications* **2007**, 141, 38-41.
- [49] A. Michelet, G. Collin, *Journal of the Less Common Metals* **1976**, 45, 185-191.
- [50] M. A. Peacock, Vol. 35 (Ed.: J. McAndrew), *American Mineralogist*, **1950**, pp. 425-439.
- [51] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Zeitschrift Fur Kristallographie* **2014**, 229, 345-352.
- [52] A. Spek, *Acta Crystallographica Section D-Biological Crystallography* **2009**, 65, 148-155.
- [53] M. ElFresh, *Foundamentals Of Magnetism And Magnetic Measurements Featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement System*, Quantum Design, **1994**.
- [54] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, **2001**.
- [55] G. A. Bain, J. F. Berry, *Journal of Chemical Education* **2008**, 85, 532.

- [56] W. Haidinger, *Handbuch der bestimmenden Mineralogie enthaltend die Terminologie, Systematik, Nomenklatur und Charakteristik der Naturgeschichte des Mineralreiches*, Bei Braumüller and Seidel, **1845**.
- [57] S. Rundqvist, *Nature* **1960**, 185, 31-32.
- [58] W. Jeitschko, A. J. Foecker, D. Paschke, M. V. Dewalsky, C. B. H. Evers, B. Künnen, A. Lang, G. Kotzyba, U. C. Rodewald, M. H. Möller, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2000**, 626, 1112-1120.
- [59] R. S., Vol. 14 (Ed.: L. O. Gullmann), *Acta Chemica Scandinavica*, **1960**, pp. 2246-2247.
- [60] Z. Wu, J. Meng, *Computational Materials Science* **2008**, 43, 495-500.
- [61] J. Williams, D. Johnson, *Inorganic Chemistry* **2002**, 41, 4127-4130.
- [62] U. Schwarz, S. Tence, O. Janson, C. Koz, C. Krellner, U. Burkhardt, H. Rosner, F. Steglich, Y. Grin, *Angewandte Chemie-International Edition* **2013**, 52, 9853-9857.
- [63] H. Fjellvåg, S. Furuseth, *Journal of the Less Common Metals* **1987**, 128, 177-183.
- [64] G. Nolas, J. Poon, M. Kanatzidis, *Mrs Bulletin* **2006**, 31, 199-205.
- [65] J. Sootsman, D. Chung, M. Kanatzidis, *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, 48, 8616-8639.
- [66] W. Jeitschko, D. Braun, *Acta Crystallographica Section B* **1977**, 33, 3401-3406.
- [67] D. BRAUN, W. JEITSCHKO, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **1978**, 34, 2069-2074.
- [68] D. BRAUN, W. JEITSCHKO, *Journal of the Less-Common Metals* **1980**, 72, 147-156.
- [69] D. BRAUN, W. JEITSCHKO, *Journal of Solid State Chemistry* **1980**, 32, 357-363.
- [70] D. Berardan, C. Godart, E. Alleno, S. Berger, E. Bauer, *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, 351, 18-23.
- [71] J. Yamaura, Z. Hiroi, *Journal of the Physical Society of Japan* **2011**, 80.
- [72] J. Mi, M. Christensen, E. Nishibori, B. Iversen, *Physical Review B* **2011**, 84.
- [73] D. Bérardan, C. Godart, E. Alleno, E. Leroy, P. Rogl, *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, 350, 30-35.
- [74] L. Zeng, H. F. Franzen, *Journal of Alloys and Compounds* **2000**, 311, 224-225.
- [75] B. C. Chakoumakos, B. C. Sales, *Journal of Alloys and Compounds* **2006**, 407, 87-93.
- [76] A. Mills, R. Lam, A. Mar, *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie* **1998**, 76, 1588-1594.

-
- [77] H. Takizawa, K. Miura, M. Ito, T. Suzuki, T. Endo, *Journal of Alloys and Compounds* **1999**, 282, 79-83.
- [78] H. Fukuoka, S. Yamanaka, *Chemistry of Materials* **2010**, 22, 47-51.
- [79] G. S. Nolas, D. T. Morelli, T. M. Tritt, *Annual Review of Materials Science* **1999**, 29, 89-116.
- [80] A. Grytsiv, P. Rogl, S. Berger, C. Paul, H. Michor, E. Bauer, G. Hilscher, C. Godart, P. Knoll, M. Musso, W. Lottermoser, A. Saccone, R. Ferro, T. Roisnel, H. Noel, *Journal of Physics-Condensed Matter* **2002**, 14, 7071-7090.
- [81] A. KJEKSHUS, T. RAKKE, *Acta Chemica Scandinavica Series a-Physical and Inorganic Chemistry* **1974**, A 28, 99-103.
- [82] J. Navratil, F. Laufek, T. Plechacek, J. Plasil, *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, 493, 50-54.
- [83] J. Navratil, F. Laufek, T. Plechacek, C. Drasar, *Journal of Solid State Chemistry* **2012**, 193, 2-7.
- [84] W. Yan, F. Pielhofer, S. Tragl, R. Weihrich, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **2015**, 641, 543-548.
- [85] X. Lin, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, *Philosophical Magazine*, **2012**, pp. 2436-2447.
- [86] A. Furtner, Masterarbeit, Universität Regensburg **2014**.
- [87] U. Müller, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2004**, 630, 1519-1537.
- [88] H. Wondratschek, U. Müller, John Wiley and Sons, **2006**.
- [89] C. P. Heinrich, T. W. Day, W. G. Zeier, G. J. Snyder, W. Tremel, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136, 442-448.
- [90] W. G. Zeier, C. P. Heinrich, T. Day, C. Panithipongwut, G. Kieslich, G. Brunklaus, G. J. Snyder, W. Tremel, *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, 2, 1790-1794.
- [91] G. J. Snyder, E. S. Toberer, *Nat Mater* **2008**, 7, 105-114.
- [92] G. SLACK, V. TSOUKALA, *Journal of Applied Physics* **1994**, 76, 1665-1671.
- [93] T. Tritt, G. Nolas, G. Slack, A. Ehrlich, D. Gillespie, J. Cohn, *Journal of Applied Physics* **1996**, 79, 8412-8418.
- [94] G. Nolas, G. Slack, D. Morelli, T. Tritt, A. Ehrlich, *Journal of Applied Physics* **1996**, 79, 4002-4008.
- [95] R. KING, *Inorganic Chemistry* **1989**, 28, 3048-3051.
- [96] J. ACKERMANN, A. WOLD, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1977**, 38, 1013-1016.

- [97] G. Kliche, H. Lutz, *Infrared Physics* **1984**, 24, 171-177.
- [98] T. Caillat, J. Fleurial, A. Borshchevsky, *Journal of Crystal Growth* **1996**, 166, 722-726.
- [99] G. Kliche, W. Bauhofer, *Materials Research Bulletin* **1987**, 22, 551-555.
- [100] H. Anno, K. Hatada, H. Shimizu, K. Matsubara, Y. Notohara, T. Sakakibara, H. Tashiro, K. Motoya, *Journal of Applied Physics* **1998**, 83, 5270-5276.
- [101] P. Gütlisch, *Chemie in unserer Zeit* **1970**, 4, 133-144.
- [102] P. Gütlisch, *Chemie in unserer Zeit* **1971**, 5, 131-141.
- [103] T. C. Gibb, *Principles of Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall, London, **1976**.
- [104] P. E. Lippens, *Physical Review B* **1999**, 60, 4576-4586.
- [105] R. Weihrich, S. Matar, V. Eyert, F. Rau, M. Zabel, M. Andratschke, I. Anusca, T. Bernert, *Progress in Solid State Chemistry* **2007**, 35, 309-327.
- [106] I. Anusca, Dissertation, Universität Regensburg **2008**.
- [107] F. Pielhofer, Dissertation, Universität Regensburg **2014**.
- [108] J. Coey, M. Venkatesan, *Journal of Applied Physics* **2002**, 91, 8345-8350.
- [109] J. Coey, S. Sanvito, *Journal of Physics D-Applied Physics* **2004**, 37, 988-993.
- [110] C. Felser, G. Fecher, B. Balke, *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, 46, 668-699.
- [111] W. Schnelle, A. Leithe-Jasper, H. Rosner, F. Schappacher, R. Pottgen, F. Pielhofer, R. Weihrich, *Physical Review B* **2013**, 88.
- [112] R. Weihrich, Habilitation, Universität Regensburg **2009**.
- [113] J. Rothballer, F. Bachhuber, F. Pielhofer, F. Schappacher, R. Pottgen, R. Weihrich, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, 248-255.
- [114] J. Corps, P. Vaqueiro, A. Aziz, R. Grau-Crespo, W. Kockelmann, J.-C. Jumas, A. V. Powell, *Chemistry of Materials* **2015**, 27, 3946-3956.
- [115] J. Rothballer, F. Bachhuber, S. Rommel, T. Sohnle, R. Weihrich, *Rsc Advances* **2014**, 4, 42183-42189.
- [116] A. Umetani, E. Nagoshi, T. Kubodera, M. Matoba, *Physica B-Condensed Matter* **2008**, 403, 1356-1358.
- [117] Y. Sakai, R. Tanakadate, M. Matoba, I. Yamada, N. Nishiyama, T. Irifune, K. Funakoshi, T. Kunimoto, Y. Higo, Y. Kamihara, *Journal of the Physical Society of Japan* **2015**, 84.

- [118] M. Kassem, Y. Tabata, T. Waki, H. Nakamura, *Journal of Crystal Growth* **2015**, 426, 208-213.
- [119] M. Kassem, Y. Tabata, T. Waki, H. Nakamura, *Journal of Solid State Chemistry* **2016**, 233, 8-13.
- [120] J. Corps, P. Vaqueiro, A. Powell, *Journal of Materials Chemistry a* **2013**, 1, 6553-6557.
- [121] R. Weihrich, W. Yan, J. Rothballer, P. Peter, S. Rommel, S. Haumann, F. Winter, C. Schwickert, R. Pottgen, *Dalton Transactions* **2015**, 44, 15855-15864.

Verwendete Software

- Jana2006, Version 25.10.2015, V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Zeitschrift Fur Kristallographie* **2014**, 229, 345-352.
- X'Pert HighScore Plus Version 2.2c, PANalytical B.V. Almelo
- WinGX, Version 2013.3, L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, 45, 849-854.
- PLATON, Version 30184, A. Spek, *Acta Crystallographica Section D-Biological Crystallography* **2009**, 65, 148-155.
- WinXPow, Version 3.2.2.0, STOE & CIE GmbH, Darmstadt
- FaceIt Video, Version 2.17 IEEE 1394, STOE & CIE GmbH, Darmstadt
- CrySalisPro, Version 171.38,37b, Rigaku Oxford Diffraction
- Diamond 3.0a, Crystal Impact GbR, Bonn 2004
- Endeavour Version 1.1c, Crystal Impact GbR, Bonn 2001
- CrystalMaker for Windows Version 9.26(655), CrystalMaker Software Ltd.
- FindIt Version 1.9.7, FIZ Karlsruhe
- Origin 8.5.0 SRI b161, OriginLab Corporation
- Office Professional Plus 2010, Microsoft
- SketchUp Make 2016, Version 16.1.1449

8. Anhang

Tab. A1: Übersicht über die Synthesen und Reaktionsbedingungen.

Verbindung	Edukte	Reaktionsbedingungen	Reaktionsende
SnCh ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)	$\text{Sn} + \text{Ch}$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)	600°C für 24h; 800°C für 5d	Abkühlen
$\text{IrSn}_{1,5}\text{Ch}_{1,5}$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)	$\text{Ir} + \text{SnCh}$ $\text{Ir} + \text{Sn} + \text{S}$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)	950°C für 7d Pressling 600°C für 24h; 950°C für 7d (+ nachtempern)	Abkühlen
$\text{IrSn}_{1,5}\text{Ch}_{1,5-x}\text{Ch}'_x$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)	$\text{Ir}_2\text{Sn}_3\text{Ch}'_3 +$ $\text{Ir}_2\text{Sn}_3\text{Ch}'_3$	950°C für 7d Pressling (+ nachtempern)	Abkühlen
$\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5-x}$ $\text{S}_{x/2}\text{Te}_{x/2}$	$\text{Ir}_2\text{Sn}_3\text{Se}_{3-x}\text{S}_x +$ $\text{Ir}_2\text{Sn}_3\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$	950°C für 7d (+ nachtempern)	Abkühlen
PbS	$\text{Pb} + \text{S}$	600°C für 24h; 800°C für 5d	Abkühlen
$\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$	$3\text{Pd} + 2\text{PbS}$	450°C für 7d	Abkühlen
$\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$	$3\text{Pd} + 2\text{Pb} + 2\text{Se}$	600°C für 7d	Abkühlen
$\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Te}_2$	$3\text{Pd} + 2\text{Pb} + 2\text{Te}$	1000°C für 24h; 400°C für 5d (+ mehrmaliges nachtempern)	Abkühlen
$\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$	$3\text{Ni} + 2\text{Pb} + 2\text{S}$	600°C für 24h; 700°C für 5d	Abkühlen
$\text{Pd}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Pb}_2\text{S}_2$	$\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2 + \text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$	450°C für 3d Pressling (+ nachtempern)	Abkühlen
$\text{Pd}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Pb}_2\text{S}_2$	$\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2 + \text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$	550°C für 3d Pressling (+ nachtempern)	Abkühlen
$\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$	$3\text{Co} + 2\text{Sn} + 2\text{S}$	600°C für 24h; 750°C für 5d	Abkühlen
$\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$	$3\text{Co} + 2\text{Sn} + \text{S} + \text{Se}$	600°C für 24h; 800°C für 5d	Abkühlen
$\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$	$3\text{Co} + 2\text{Sn} + \text{S} + \text{Se}$	600°C für 24h; 900°C für 5d	Abkühlen
IrSnTe	$\text{Ir} + \text{Sn} + \text{Te}$ $\text{Ir} + \text{SnTe}$	1000°C für 7d 1000°C – 1200°C Pressling variable Dauer (siehe Kap. 3.11)	Abkühlen/ Abschrecken

Tab. A2: Anisotropen Auslenkungsparameter für IrSn_{1,5}S_{1,5}.

Atom	U11	U12	U13	U23	U13	U12
Ir1	0,022(1)	0,022(1)	0,019(1)	0,010(1)	0,000(1)	0,000(1)
Ir2	0,023(1)	0,023(1)	0,020(1)	0,011(1)	0	0
Sn1	0,025(1)	0,024(1)	0,022(1)	0,012(1)	-0,001(1)	-0,002(1)
Sn2	0,026(1)	0,024(1)	0,025(1)	0,014(5)	0,004(1)	0,004(1)
S1	0,022(2)	0,022(2)	0,022(3)	0,009(1)	-0,008(1)	-0,002(1)
S2	0,019(2)	0,026(2)	0,024(2)	0,011(2)	-0,001(1)	-0,002(1)

Tab. A3: Anisotropen Auslenkungsparameter für IrSn_{1,5}Se_{1,5}.

Atom	U11	U12	U13	U23	U13	U12
Ir1	0,020(1)	0,020(1)	0,015(1)	0,011(1)	0,000(1)	0,000(1)
Ir2	0,020(1)	0,020(1)	0,014(1)	0,010(1)	0	0
Sn1	0,023(1)	0,027(1)	0,015(1)	0,013(1)	-0,002(1)	-0,002(1)
Sn2	0,020(1)	0,024(1)	0,016(1)	0,011(1)	-0,004(1)	-0,001(1)
Se1	0,026(1)	0,025(1)	0,018(1)	0,013(1)	0,000(1)	0,001(1)
Se2	0,018(1)	0,018(1)	0,013(1)	0,009(1)	0,002(1)	-0,001(1)

Tab. A4: Anisotropen Auslenkungsparameter für IrSn_{1,5}Te_{1,5}.

Atom	U11	U12	U13	U23	U13	U12
Ir1	0,022(1)	0,022(1)	0,018(1)	0,011(1)	0,000(1)	0,001(1)
Ir2	0,022(1)	0,022(1)	0,018(1)	0,011(1)	0	0
Sn1	0,025(1)	0,024(1)	0,024(1)	0,013(1)	0,000(1)	-0,001(1)
Sn2	0,021(1)	0,021(1)	0,020(1)	0,012(1)	-0,001(1)	0,001(1)
Te1	0,023(1)	0,024(1)	0,025(1)	0,012(1)	0,001(1)	0,002(1)
Te2	0,019(1)	0,018(1)	0,019(1)	0,008(1)	0,000(1)	-0,001(1)

Tab A5: Vergleich der Bindungsabstände in Å zwischen
den experimentellen und theoretischen Ergebnissen.

IrSn _{1,5} Ch _{1,5}	Bindung	Einkristall	Pulver	DFT-PBE
S	Ir1-Sn1	2,55(1)	2,54(1)	2,570
Se		2,56(1)	2,56(1)	2,581
Te		2,57(1)	2,59(1)	2,616
S	Ir1-Sn1	2,58(1)	2,57(1)	5,609
Se		2,58(1)	2,58(1)	2,609
Te		2,59(1)	2,59(1)	2,634
S	Ir1-Sn2	2,56(1)	2,57(2)	2,591
Se		2,57(1)	2,57(2)	2,592
Te		2,59(1)	2,59(2)	2,611
S	Ir1-Ch1	2,40(1)	2,39(3)	2,412
Se		2,50(1)	2,51(2)	2,534
Te		2,64(1)	2,59(1)	2,675
S	Ir1-Ch1	2,49(1)	2,49(5)	2,487
Se		2,56(1)	2,55(2)	2,585
Te		2,66(1)	2,59(1)	2,702
S	Ir1-Ch2	2,44(1)	2,44(1)	2,455
Se		2,55(1)	2,54(2)	2,570
Te		2,66(1)	2,59(2)	2,700
S	Ir2-Sn2	2,55(1)	2,55(1)	2,586
Se		2,55(1)	2,56(1)	2,597
Te		2,59(1)	2,62(1)	2,628
S	Ir2-Ch2	2,40(1)	2,41(5)	2,450
Se		2,50(1)	2,52(1)	2,556
Te		2,63(1)	2,63(1)	2,679
S	Ch1-Sn2	2,53(1)	2,54(3)	2,600
Se		2,71(1)	2,72(3)	2,778
		2,69(1)	2,67(2)	2,741
Te		2,84(1)	2,88(2)	2,912
		2,87(1)	2,91(1)	2,946
		3,05(1)	3,03(1)	3,123
S	Ch2-Sn1	2,56(1)	2,59(4)	2,596
Se		2,76(1)	2,74(3)	2,779
		2,66(1)	2,71(2)	2,739
		2,88(1)	2,85(2)	2,911
Te		2,89(1)	2,86(2)	2,949
		3,06(1)	3,09(1)	3,109

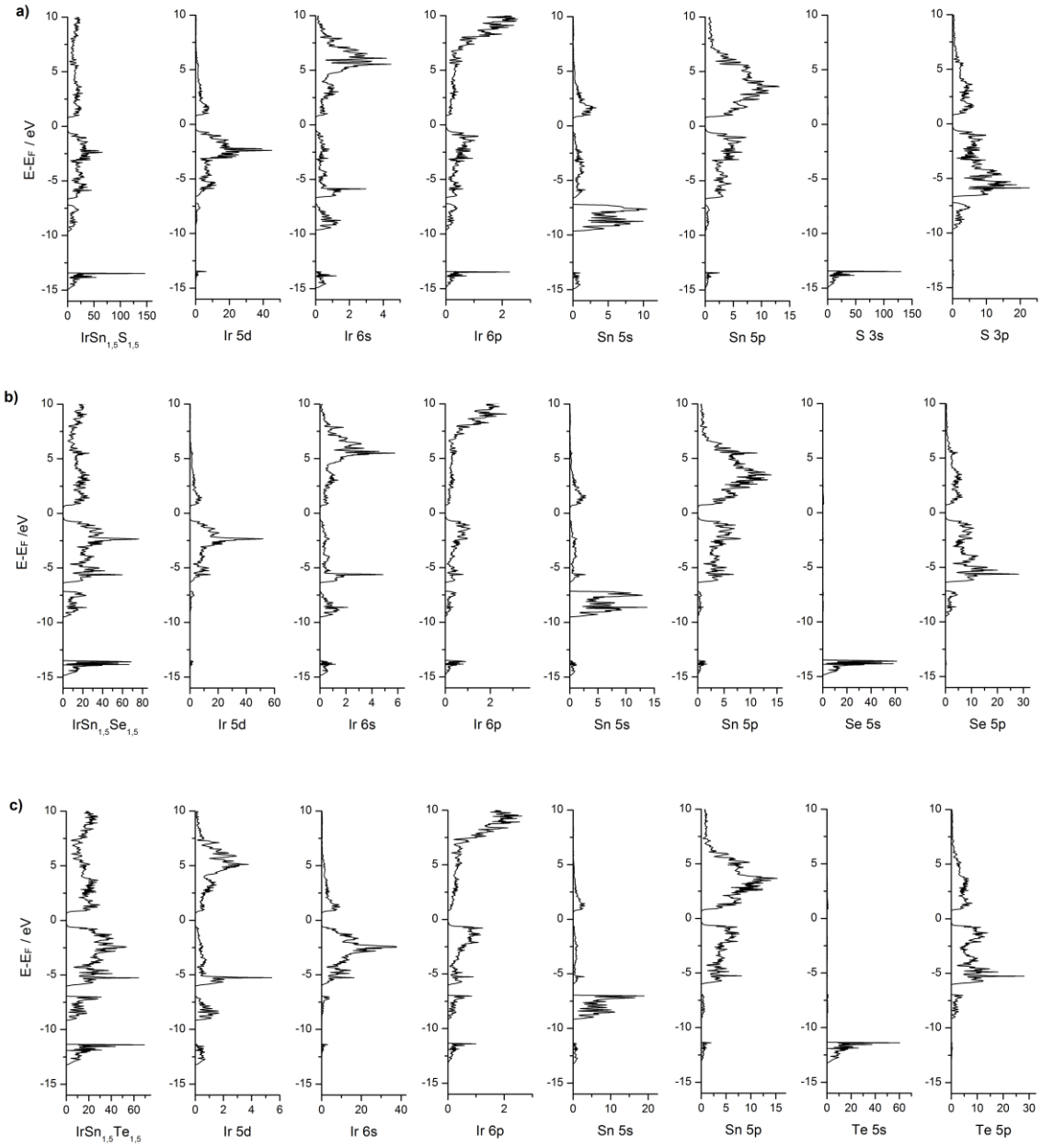
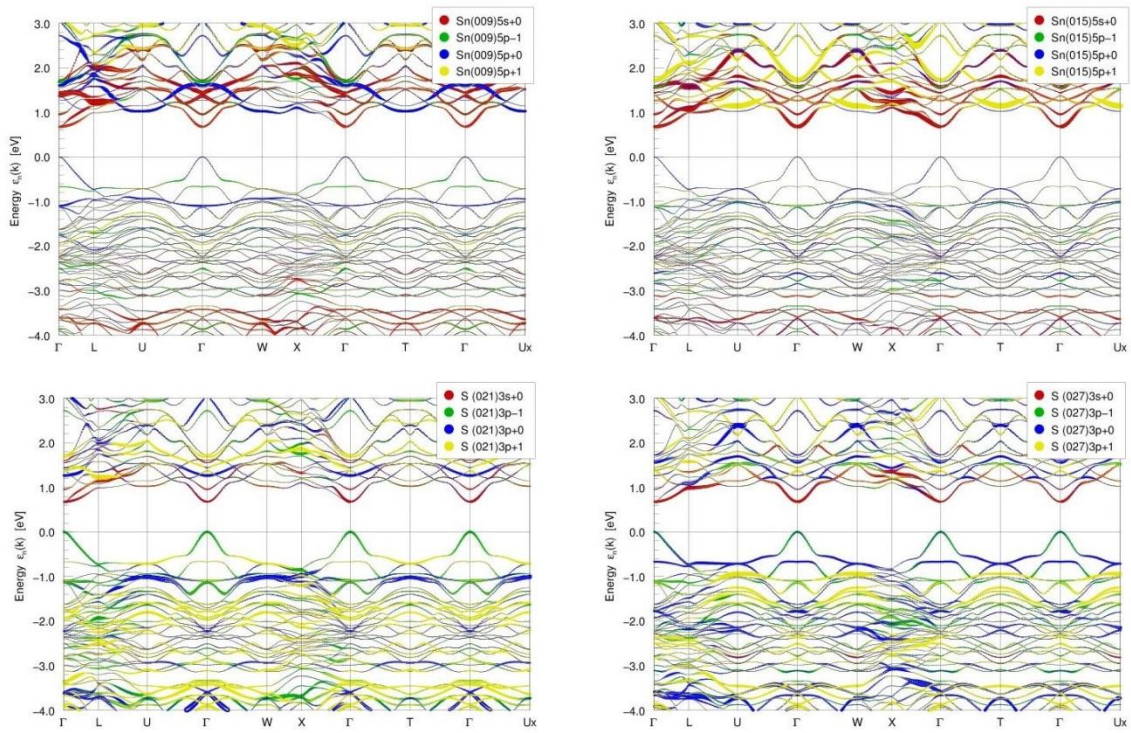


Abb. A1: DOS und p-DOS von a) IrSn_{1.5}S_{1.5}, b) IrSn_{1.5}Se_{1.5} und c) IrSn_{1.5}Te_{1.5}.

IrSn_{1,5}S_{1,5}**Abb. A2:** Fat-Bands der Anionlagen in IrSn_{1,5}S_{1,5}.

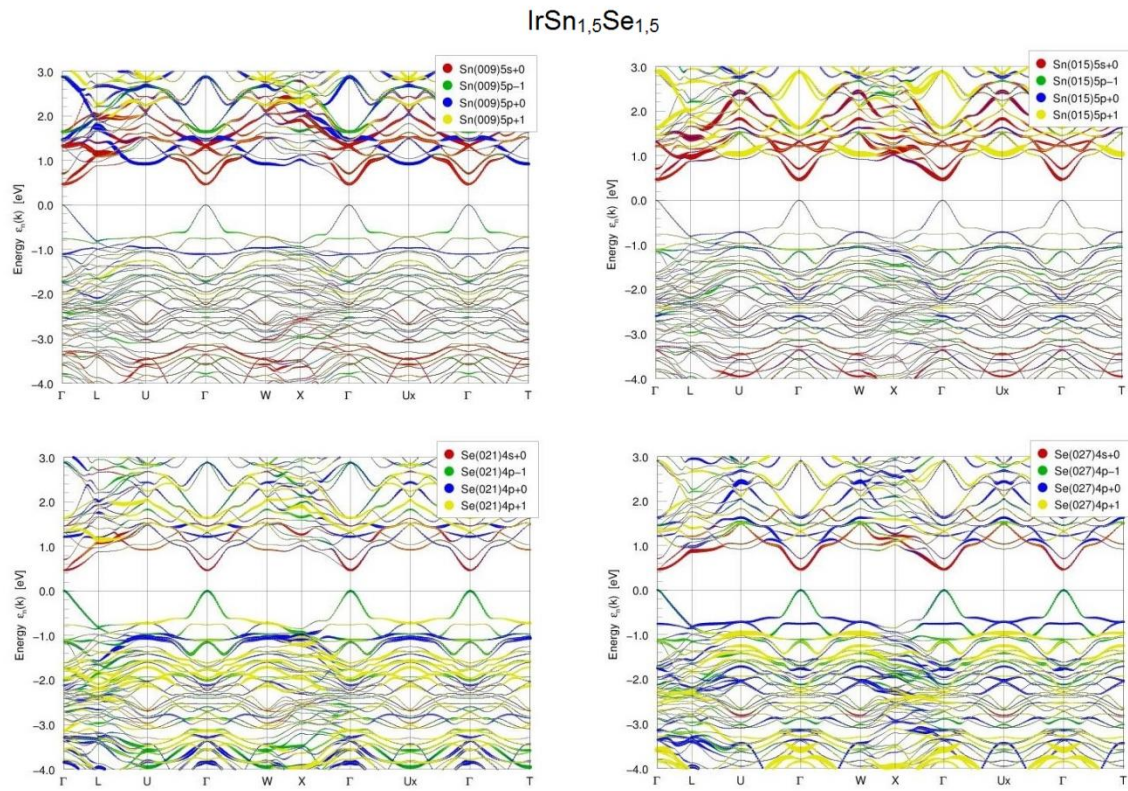


Abb. A3: Fat-Bands der Anionlagen in $\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$.

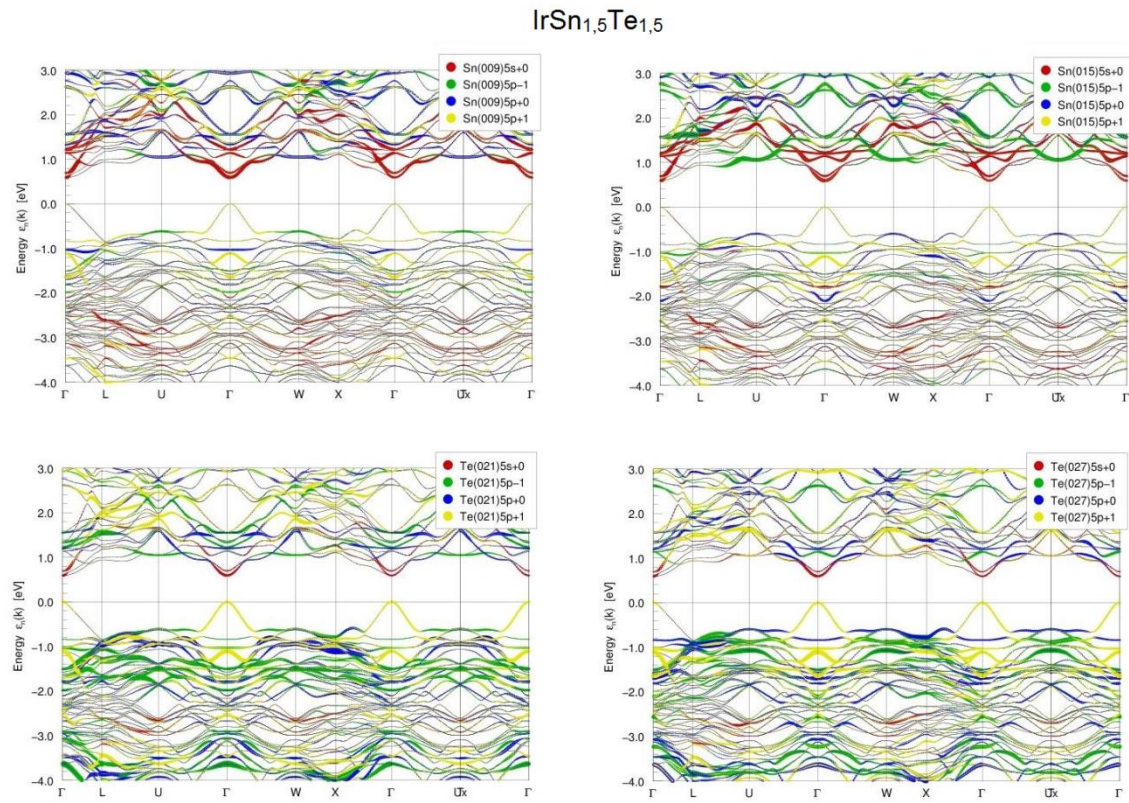


Abb. A4: Fat-Bands der Anionlagen in $\text{IrSn}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$.

Tab. A6: Gitterkonstanten der quaternären Mischreihe nach LeBail-Fitting.

	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	a / c	$V / \text{\AA}^3$
$\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{1,5}$	12,304(1)	15,089(1)	0,815	1978,06(1)
$\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{1,25}\text{Se}_{0,25}$	12,361(1)	15,173(1)	0,815	2007,92(2)
$\text{IrSn}_{1,5}\text{SSe}_{0,5}$	12,424(1)	15,239(1)	0,815	2037,06(1)
$\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{0,75}\text{Se}_{0,75}$	12,482(1)	15,318(1)	0,815	2066,89(3)
$\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{0,5}\text{Se}$	12,542(1)	15,383(1)	0,815	2096,45(3)
$\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{0,25}\text{Se}_{1,25}$	12,601(1)	15,460(1)	0,815	2125,92(1)
$\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$	12,669(1)	15,500(1)	0,817	2154,45(1)
$\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,25}\text{Te}_{0,25}$	12,744(1)	15,641(1)	0,815	2200,07(2)
$\text{IrSn}_{1,5}\text{SeTe}_{0,5}$	12,834(1)	15,745(1)	0,815	2246,06(3)
$\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{0,75}\text{Te}_{0,75}$	12,926(1)	15,867(1)	0,815	2295,94(12)
$\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{0,5}\text{Te}$	13,015(1)	15,968(1)	0,815	2342,46(1)
$\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{0,25}\text{Te}_{1,25}$	13,102(1)	16,077(1)	0,815	2390,20(1)
$\text{IrSn}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$	13,191(1)	16,140(1)	0,817	2432,36(2)

Tab. A7: Verlauf der Gitterkonstanten von $\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{x/2}\text{Se}_{1,5-x}\text{Te}_{x/2}$.

x:	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	a / c	$V / \text{\AA}^3$
0,0625	12,668(1)	15,546(1)	0,815	2160,60(3)
0,125	12,683(1)	15,561(1)	0,815	2167,66(3)
0,1875	12,692(1)	15,570(1)	0,815	2172,22(3)
0,25	12,700(1)	15,579(1)	0,815	2176,23(5)
0,3125	12,705(1)	15,585(1)	0,815	2178,85(4)

Tab. A8: Thermoelektrische Messwerte für IrSn₁, Se_{1,5}.

Temperatur / °C	elektrische. Leitfähigkeit / Ohm·m	Seebeck- koeffizient / V·K ⁻¹	Temperatur / K	Wärme- leitfähigkeit / mm ² ·s ⁻¹
58,692	2,148E-05	6,669E-05	298,65	2,955
103,420	1,890E-05	7,158E-05	373,15	2,654
151,035	1,705E-05	7,495E-05	423,25	2,457
197,819	1,625E-05	7,820E-05	473,25	2,274
244,985	1,599E-05	8,150E-05	523,15	2,113
291,848	1,637E-05	8,421E-05	573,05	1,965
338,459	1,708E-05	8,786E-05	623,05	1,826
385,180	1,836E-05	9,136E-05	673,05	1,690
432,124	2,032E-05	9,679E-05	723,05	1,576
479,407	2,297E-05	1,023E-04	773,05	1,462
526,774	2,583E-05	1,093E-04	823,15	1,360
574,447	2,937E-05	1,167E-04	873,15	1,266
622,473	3,357E-05	1,251E-04	923,05	1,188
670,688	3,815E-05	1,345E-04	973,15	1,115
575,376	2,913E-05	1,178E-04	872,65	1,272
480,529	2,322E-05	1,062E-04	772,55	1,469
386,163	1,971E-05	9,692E-05	672,55	1,698
292,573	1,833E-05	8,963E-05	572,75	1,985
198,827	1,850E-05	8,273E-05	472,95	2,315
104,881	2,052E-05	7,363E-05	373,25	2,737

Tab. A9: Thermoelektrische Messwerte für $\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{0,125}\text{Se}_{1,25}\text{Te}_{0,125}$.

Temperatur / °C	elektrische. Leitfähigkeit / Ohm·m	Seebeck- koeffizient / V·K ⁻¹	Temperatur / K	Wärme- leitfähigkeit / mm ² ·s ⁻¹
59,149	2,461E-05	7,318E-05	299,450	2,430
104,380	2,027E-05	7,930E-05	373,150	2,245
152,636	1,758E-05	8,341E-05	423,050	2,118
200,297	1,589E-05	8,780E-05	474,250	1,988
248,088	1,566E-05	9,188E-05	524,250	1,878
295,426	1,572E-05	9,524E-05	574,150	1,770
342,482	1,584E-05	9,892E-05	624,250	1,658
389,365	1,665E-05	1,034E-04	674,250	1,552
436,381	1,751E-05	1,080E-04	724,250	1,452
483,603	1,920E-05	1,131E-04	774,350	1,360
530,846	2,128E-05	1,167E-04	824,450	1,286
578,271	2,292E-05	1,198E-04	874,250	1,226
625,918	2,581E-05	1,236E-04	924,150	1,171
673,797	2,887E-05	1,305E-04	974,150	1,118
578,786	2,294E-05	1,205E-04	872,450	1,238
484,178	1,894E-05	1,128E-04	772,050	1,383
389,879	1,607E-05	1,025E-04	671,650	1,565
295,815	1,508E-05	9,497E-05	572,150	1,783
200,776	1,588E-05	8,789E-05	472,350	2,027
104,876	1,980E-05	7,814E-05	368,750	2,311

Tab. A10: Parameter zur Anpassung an den experimentellen Mößbauerdaten.

Verbindung	T / K	δ / $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	ΔE_Q / $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	Γ / $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$
$\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{1,5}$	298	2,05(1)	2,93(1)	1,04(1)
	78	2,05(1)	2,91(1)	1,17(1)
$\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{1,25}\text{Se}_{0,25}$	298	2,06(1)	2,93(1)	0,92(1)
$\text{IrSn}_{1,5}\text{SSe}_{0,5}$	78	2,08(1)	2,89(1)	0,97(1)
$\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{0,5}\text{Se}$	78	2,08(1)	2,87(1)	0,99(1)
$\text{IrSn}_{1,5}\text{S}_{0,25}\text{Se}_{1,25}$	298	2,09(1)	2,90(1)	1,00(1)
$\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$	298	2,09(1)	2,89(1)	0,96(1)
	78	2,11(1)	2,87(1)	1,06(1)
$\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{1,25}\text{Te}_{0,25}$	298	2,10(1)	2,87(1)	0,93(1)
$\text{IrSn}_{1,5}\text{SeTe}_{0,5}$	78	2,11(1)	2,80(1)	0,95(1)
$\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{0,5}\text{Te}$	78	2,13(1)	2,71(1)	0,93(1)
$\text{IrSn}_{1,5}\text{Se}_{0,25}\text{Te}_{1,25}$	298	2,13(1)	2,68(1)	0,93(1)
$\text{IrSn}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$	298	2,14(1)	2,67(1)	0,97(1)
	78	2,15(1)	2,66(1)	1,08(1)

Tab. A11: Gitterparameter von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ bei 25°C bis 500°C.

T/ °C	a / Å	b / Å	c / Å	V / Å ³
25	8,174(2)	5,778(1)	5,951(1)	281,02(9)
100	8,187(1)	5,790(1)	5,959(1)	282,49(8)
200	8,199(1)	5,796(1)	5,966(1)	283,49(7)
300	8,215(1)	5,808(1)	5,976(1)	285,08(7)
400	8,229(1)	5,821(1)	5,945(1)	286,60(6)
450	8,240(1)	5,831(1)	5,989(1)	287,80(6)
500	8,248(1)	5,845(1)	5,993(1)	288,91(4)

Tab. A12: Gitterparameter von $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ bei RT bis 25 K.

T/ K	a / Å	b / Å	c / Å	V / Å ³
275	8,171(1)	5,778(1)	5,953(1)	281,04(1)
250	8,168(1)	5,776(1)	5,951(1)	280,75(1)
225	8,165(1)	5,774(1)	5,950(1)	280,50(1)
200	8,162(1)	5,772(1)	5,948(1)	280,20(2)
150	8,156(1)	5,768(1)	5,945(1)	279,65(1)
100	8,150(1)	5,765(1)	5,942(1)	279,16(1)
50	8,146(1)	5,762(1)	5,939(1)	278,75(2)
25	8,144(1)	5,761(1)	5,938(1)	278,61(2)

Tab. A13: Gitterparameter von der Mischreihe Pd_{3-x}Ni_xPb₂S₂ bei 550°C.

	Laflammit-Struktur				Shandit-Struktur					
	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$V / \text{\AA}^3$	$d_{\text{hex}} / \text{\AA}$	$c_{\text{hex}} / \text{\AA}$	$V_{\text{hex}} / \text{\AA}^3$	a / c	$d_{\text{thom}} / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$
0	8,183(1)	5,785(1)	5,961(1)	282,15(1)	-	-	-	-	-	-
0,125	8,183(1)	5,773(1)	5,952(1)	281,21(1)	-	-	-	-	-	-
0,25	8,185(1)	5,761(1)	5,944(1)	280,33(1)	-	-	-	-	-	-
0,375	8,185(1)	5,745(1)	5,935(1)	279,26(1)	-	-	-	-	-	-
0,5	8,184(1)	5,735 (1)	5,926(1)	278,17(1)	-	-	-	-	-	-
0,75	8,183(1)	5,711(1)	5,909(1)	276,17(1)	-	-	-	-	-	-
1	8,175(1)	5,684(1)	5,888(1)	273,58(1)	-	-	-	-	-	-
1,25	8,160(1)	5,662(1)	5,870(1)	271,24(1)	5,765(1)	13,733(1)	395,33(3)	2,382	5,660	61,2
1,5	-	-	-	-	5,772(1)	13,743(1)	396,47(1)	2,381	5,663	61,3
1,75	-	-	-	-	5,744(1)	13,721(1)	392,09(1)	2,389	5,648	61,1
2	-	-	-	-	5,713(1)	13,700(1)	387,22(1)	2,398	5,632	60,9
2,25	-	-	-	-	5,685(1)	13,686(1)	383,09(1)	2,407	5,621	60,8
2,5	-	-	-	-	5,654(1)	13,664(1)	378,32(1)	2,417	5,605	60,6
2,625	-	-	-	-	5,634(1)	13,643(1)	374,99(1)	2,421	5,589	60,5
2,75	-	-	-	-	5,622(1)	13,637(1)	373,29(1)	2,426	5,584	60,4
2,875	-	-	-	-	5,609(1)	13,626(1)	371,26(1)	2,430	5,577	60,4
3	-	-	-	-	5,593(1)	13,612(1)	368,83(2)	2,434	5,570	60,3

Tab. A14: Gitterparameter von der Mischreihe $\text{Pd}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Pb}_2\text{S}_2$ bei 450°C.

	Laflammit-Struktur				Shandit-Struktur					
	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$V / \text{\AA}^3$	$a_{\text{hex}} / \text{\AA}$	$c_{\text{hex}} / \text{\AA}$	$V_{\text{hex}} / \text{\AA}^3$	a / c	$a_{\text{rhom}} / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$
0	8,183(1)	5,785(1)	5,961(1)	282,15(1)	-	-	-	-	-	
0,125	8,184(1)	5,773(1)	5,953(1)	281,26(1)	-	-	-	-	-	
0,25	8,182(1)	5,757(1)	5,942(1)	279,92(1)	-	-	-	-	-	
0,375	8,182(1)	5,747(1)	5,935(1)	279,13(1)	-	-	-	-	-	
0,5	8,184(1)	5,749(1)	5,937(1)	279,33(1)	-	-	-	-	-	
0,75	8,183(1)	5,745(1)	5,933(1)	278,95(1)	-	-	-	-	-	
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1,5	-	-	-	-	5,722(1)	13,709(1)	388,65(3)	2,385	5,659	61,2
1,75	-	-	-	-	5,707(1)	13,694(1)	386,31(2)	2,399	5,628	60,9
2	-	-	-	-	5,691(1)	13,682(1)	383,79(2)	2,404	5,619	60,8
2,25	-	-	-	-	5,672(1)	13,670(1)	380,82(2)	2,410	5,610	60,7
2,5	-	-	-	-	5,645(1)	13,645(1)	376,63(2)	2,417	5,596	60,6
2,625	-	-	-	-	5,631(1)	13,640(1)	374,52(1)	2,422	5,588	60,5
2,75	-	-	-	-	5,620(1)	13,634(1)	372,89(1)	2,426	5,583	60,4
2,875	-	-	-	-	5,607(1)	13,623(1)	370,89(1)	2,430	5,575	60,4
3	-	-	-	-	5,593(1)	13,613(1)	368,83(2)	2,434	5,570	60,3

Tab. A15: Gitterparameter von $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_{2-x}\text{S}_{\text{ex}}$ bei 800°C.

x	a / Å	c / Å	V / Å ³	a / c
0	5,365(1)	13,173(1)	328,39(3)	2,455
0,1	5,372(1)	13,213(1)	330,19(2)	2,460
0,2	5,377(1)	13,246(1)	331,62(1)	2,464
0,3	5,378(1)	13,269(1)	332,34(2)	2,467
0,4	5,382(1)	13,309(1)	333,92(2)	2,473
0,5	5,389(1)	13,337(1)	335,13(3)	2,476
0,6	5,387(1)	13,374(1)	336,37(3)	2,482
0,7	5,388(1)	13,390(1)	336,69(2)	2,485
0,8	5,396(1)	13,441(1)	338,97(3)	2,491
0,9	5,398(1)	13,460(1)	339,64(2)	2,493
1,0	5,401(1)	13,493(1)	340,88(3)	2,498
1,1	5,390(1)	13,390(3)	336,91(12)	2,484
1,2	5,390(1)	13,378(1)	336,57(4)	2,482
1,3	5,398(1)	13,473(3)	339,95(8)	2,496

Tab. A: Gitterparameter von $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_{2-x}\text{S}_{\text{ex}}$ bei 900°C.

x	a / Å	c / Å	V / Å ³	a / c
0	-	-	-	-
0,1	5,365(1)	13,184(1)	328,57(3)	2,458
0,2	5,372(1)	13,214(1)	330,29(4)	2,460
0,3	5,372(1)	13,220(1)	330,38(5)	2,461
0,4	5,370(1)	13,229(1)	330,32(8)	2,464
0,5	5,377(1)	13,257(2)	331,88(6)	2,466
0,6	5,381(1)	13,277(1)	332,90(9)	2,467
0,7	5,379(1)	13,288(1)	334,57(8)	2,470
0,8	5,387(1)	13,314(1)	334,92(7)	2,472
0,9	5,387(1)	13,325(1)	334,92(13)	2,473
1,0	5,387(1)	13,344(2)	335,40(6)	2,477
1,1	5,389(1)	13,376(2)	336,35(7)	2,482
1,2	5,391(1)	13,381(3)	336,78(9)	2,482
1,3	5,393(1)	13,423(4)	338,03(13)	2,489